UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio del efecto del tipo de poliestireno usado como envase plástico para alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia IR-ATR y PCA

Gina Alexandra Torres López

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2016

Estudio del efecto de diferentes tipos de poliestireno usados como envases plásticos para alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia IR-ATR y PCA

Gina Alexandra Torres López

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Química

Director (a):

Ph.D., Elianna Castillo Serna,

Línea de Investigación:

Quimiometría Aplicada

Grupo de Investigación:

Grupo de Estudios para la Remediación y Mitigación de Impactos Negativos al Ambiente

GERMINA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento Química

Bogotá, Colombia

2016

A mi familia, especialmente a mi hermano John y a mi mamá chelita

Agradecimientos

En las presentes líneas quiero hacer un reconocimiento a todas las personas y entidades que hicieron posible la realización del presente trabajo:

En primer lugar, quiero agradecerle especialmente a mi directora, la profesora Elianna Castillo Serna, docente asociada al Departamento de Química de la Universidad Nacional, quien conmigo emprendió el camino del presente trabajo desde su formulación, dándome su apoyo, guía, experiencia en el área, recomendaciones e impulso durante todo el desarrollo.

Al equipo de trabajo del Laboratorio de Extensión y Asesorías (LEA) del Departamento de Química, por poner a mi disposición el laboratorio para la realización de los ensayos de migración global, particularmente a su Coordinador de Calidad, Edgar Andrés Avendaño, quien como profesional, compañero de trabajo, de estudios y amigo, hizo su aporte al desarrollo del trabajo con sus recomendaciones y consejos.

Al equipo de trabajo del Laboratorio de espectroscopia infrarroja del Departamento de Química, por permitirme tomar los espectros infrarrojos de las muestras.

Al grupo de investigación GERMINA del Departamento de Química, principalmente a un amigo, Rodrigo Pérez Rodríguez, químico, estudiante de maestría, quién me asesoró y transmitió sus conocimientos en el manejo del programa R y RStudio.

A la fábrica de envases plásticos colombiana, que suministro las muestras de ensayo atendiendo cabalmente las indicaciones dadas para la selección de muestras.

Resumen

El efecto de diferentes tipos de poliestireno usados como empaques plásticos para alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia infrarroja en modo ATR y PCA fue estudiado. En el estudio fueron usadas un total de 27 muestras de diferentes tipos de poliestireno (PS), incluyendo PS Styrolux (ASTY), expandido (AE), HIPS (AH), PS traslucido (AT), HIPS-GPPS (AHG) y remolido (AR). Para el estudio de PCA, se realizaron diferentes pre tratamientos a los datos espectrales: selección de variables, corrección de línea base y normalización, los cuales fueron discutidos. El PCA permitió diferenciar entre las muestras de ASTY, AE, AHG y AR, y diferenciar todos los anteriores del AH y AT, pero estos dos no se pudieron diferenciar entre sí. Se encontró que existe una relación entre los poliestirenos de mayor migración (ASYT y AE) y el PCA de sus espectros, pues en el estudio, se diferencian claramente de los demás tipos de PS, lo cual fue confirmado por la prueba de correlación producto-momento de Pearson en donde se interpreta que valores muy negativos de *scores* tienen migraciones altas.

Palabras clave: Migración global, poliestireno (PS), espectroscopia IR-ATR, análisis por componentes principales (PCA).

Abstract

The effect of different types of polystyrene used as plastic food packaging on overall migration by infrared spectroscopy ATR mode and PCA was studied. For the study were used a total number of 27 samples of different types of polystyrene (PS) including, PS Styrolux (ASTY), expanded (AE), HIPS (AH), PS translucent (AT) and HIPS- GPPS (AHG) and reground (AR). For the study of PCA, it were made differents pretreatments to the spectral data: selection of variables, baseline correction and normalization, which were discussed. The PCA allowed to differentiate between samples ASTY, AE, AHG and AR, and differentiate all of the AH and AT, but these two could not be distinguished each other. It was found that there is a relationship between the polystyrens with more

migration (ASYT and AE) and the PCA of theirs spectral, so in the study, this samples clearly differs from other types of PS and this was confirmed by the test the Pearson product-moment correlation coefficient where it is interpreted than negative values of scores oresve valoverall migration..

Keywords: Overall migration, polystyrene (PS), IR-ATR spectroscopy, Principal component analysis (PCA).

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XIII**

Lista de tablas ..... **XV**

Introducción **17**

1. Estado del Arte **21**
1.1. Migración global 21
1.1.1. Tipo de migración de acuerdo al número de sustancias migrantes 23
1.1.2. Factores que afectan la migración 23
1.1.3. Ensayo de migración global 24
1.1.4. Límites de migración global 26
1.2. Materiales plasticos usados como empaques o envases para alimentos 27
1.3 Sustancias migrantes desde empaques plásticos hacia alimentos 27
1.4. Estudios en polímeros con posible uso como empaques de alimentos mediante técnicas espectroscópicas y métodos quimiométricos 29

2. Marco teórico **35**
2.1. Método para la determinación de la migración global 35
2.2 Poliestireno 35

2.1.1 Obtención del estireno 36
2.1.2 Obtención del poliestireno 37
2.1.3 Tipos de poliestireno y sus características 38
2.1.4 Aditivos utilizados en la fabricación de poliestireno para alimentos 40
2.1.5 Toxicidad de empaques de poliestireno 43
2.3 Espectrometría infrarroja con transformada de fourier en el análisis de polímeros 45
2.3.1 Espectrometría infrarroja por transmisión 45
2.3.2 Espectrometría infrarroja por ATR y sus diferencias con la espectrometría por transmisión 46
2.4. Aplicación de métodos quimiométricos a la espectroscopia infrarroja 48
2.4.1 Pretratamiento de espectros 48
2.4.2 Análisis por componentes principales 49
2.4.3 Análisis de conglomerados o análisis cluster 50

3. Metodología y parte experimental **53**
3.1 Muestras para ensayo 53

3.2 Ensayo de migración global.....55
3.2. Adquisición de espectros infrarrojos en modo ATR 57
3.3. Análisis quimiométrico.....57

4. Resultados y su discusión 59
4.1 Resultados de la migración global.....59
4.2 Análisis de los espectros infrarrojos en modo ATR. 61
4.2.1. Espectro infrarrojo del patrón de poliestireno 61
4.2.2. Análisis de espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras antes del ensayo de migración global 63
4.2.3. Análisis de espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras después del ensayo de migración global.....64
4.3. Análisis de inspección de los espectros IR-ATR previo al análisis por componentes principales 65
4.4 Análisis por componentes principales (PCA) de los espectros IR-ATR de las muestras antes del ensayo de migración global.....67
4.4.1. Análisis por componentes principales de todos los espectros IR-ATR en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} 67
4.4.2. Análisis por componentes principales de los espectros IR-ATR: efecto del estudio por zonas espectrales en los rangos de 3150 a 2700 cm^{-1} y de 1624 a 1400 cm^{-1}.....76
4.4.3. Análisis por componentes principales de los espectros IR-ATR: efecto del estudio por zonas espectrales en el rango de 800 a 600 cm^{-1}.....77
4.4.4. Análisis de los resultados del PCA desde una visión química 81
4.5 Análisis jerárquico por clusters (HCA).....83
4.5 Determinación de la correlación entre la migración global y los resultados del PCA…….....84

5. Conclusiones y recomendaciones 87
5.1 Conclusiones.....87
5.2 Recomendaciones.....88
A. Análisis jerárquico por clusters calculado sobre las distancias euclidianas entre scores del PCA clásico en el rango de 800 a 600 cm^{-1}……...…87

Bibliografía 91

Lista de figuras

Pág.
Figura 2- 1:Reacción de obtención del etilbenceno. 36
Figura 2- 2 Reacción de deshidrogenación del etilbenceno..... 37
Figura 2- 3 Espectro de transmisión de una lámina de poliestireno (HIPS) presionada a 130 °C: HH101 BP CHEMICALS. 47
Figura 2- 4Espectro por ATR de una lámina de poliestireno (HIPS): HM101 BP CHEMICALS. 48

Figura 4- 1 Espectro infrarrojo en modo ATR de un patrón de poliestireno de 0,38 mm de espesor
……62
Figura4- 2 Espectro infrarrojo por transmisión del patrón de poliestireno de 0,38 mm de espesor. 62
Figura 4- 3 Espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras de ensayo antes de la migración global. 63
Figura 4- 4 Comparación de los espectros infrarrojos en modo ATR de muestra STY4 antes y después del ensayo de migración global..... 64
Figura 4- 5 Comparación de los espectros infrarrojos en modo ATR de muestra EC2 antes y después del ensayo de migración global..... 65
Figura 4- 6 Inspección de las zonas de mayor variabilidad del conjunto de espectros IR-ATR por la función surveySpectra 66
Figura 4-7Inspección de las zonas de mayor variabilidad del conjunto de espectros IR-ATR por la función surveySpectra2 66
Figura 4-8 Scores del PCA clásico en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} con el PC1 Vs. PC2. 68
Figura 4- 9 : Scores del PCA robusto en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} con el PC1 Vs. PC2. 68
Figura 4- 10 Determinación de ouliers por el método de determinación de la distancia entre scores en el PCA clásico de los espectros en el rango de 4000 a 600 cm^{-1}de todas muestras de ensayo 70
Figura 4- 11 Determinación de ouliers por el método de determinación de la distancia entre scores en el PCA robusto de los espectros en el rango de 4000 a 600 cm^{-1}de todas las muestras de ensayo..... 71
Figura 4- 12 Scores del PCA clásico en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} con el PC1 Vs. PC2, PC2 Vs. PC3 y PC1 Vs. PC3..... 72

Figura 4- 13 Scores del PCA robusto en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} del PC1Vs.PC2 y del PC2 Vs. PC3 74
Figura 4- 14 Gráfica de loadings del PCA clásico con el PC1, PC2 y PC3 75
Figura 4- 15 Scores del PCA clásico de los espectros en el rango de 3150 a 2700 cm^{-1} PC1 Vs. PC2 77
Figura 4- 16 Scores del PCA clásico de los espectros en el rango de 1624 a 1400 cm^{-1} 77
Figura 4- 17 Determinación del número de componentes principales necesarios para explicar el sistema en el rango de 800 a 600 cm^{-1} 78
Figura 4- 18 Scores del PCA clásico de los espectros en el rango de 800 a 600 cm^{-1} PC1 Vs. PC2, PC2 Vs. PC3 y PC1 Vs.PC3 78
Figura 4- 19 Gráfica de loadings del PCA clásico en el rango de 800 a 600 cm^{-1} 80
Figura 4- 20 Estructura del isómero cis del polibutadieno 82
Figura 4- 21 Estructura del copolimero estireno-butadieno-estireno (Styrolux) 82
Figura 4- 22 Análisis jerárquico por clusters calculado sobre las distancias euclidianas entre scores del PCA clásico en el rango de 800 a 600 cm^{-1} 84

Lista de tablas

Pág.
Tabla No. 1 Asignación de simulantes según las características del alimento 25
Tabla No. 2 Límites de migración global establecidos en Europa, Latinoamérica y Colombia 27
Tabla No. 3 : Propiedades termodinámicas del poliestireno. 36
Tabla No. 4 Diferencias entre la espectroscopia infrarroja por transmisión y por reflexión total atenuada. 47
Tabla No. 5 Descripción de muestras suministradas por el proveedor……54

Tabla No. 6 Resultados de la migración global de la muestra control para el método de llenado con simulante iso-octano..... 59
Tabla No. 7 Resultados de la migración global de las muestras estudiadas por el método de llenado con simulante iso-octano..... 60
Tabla No. 8 Resultados de la prueba de correlación de entre las muestras y el resultado de migración global 85

Introducción

El principal propósito de los empaques en los alimentos es preservar y proteger los alimentos de riegos físicos, químicos y microbiológicos, los cuales pueden afectar su seguridad y calidad. Por tanto, los empaques de alimentos previenen que los alimentos sean contaminados por micro y macroorganismos, por vapores y gases, agua y otros agentes provenientes del ambiente. A pesar del propósito de los empaques plásticos, su uso trae consigo inconvenientes que aparecen con los diversos aditivos que se incorporan en su producción ya sea para facilitar su procesamiento o para garantizar su estabilidad y propiedades mecánicas. Dichos aditivos son responsables de fenómenos de migración desde los empaques plásticos hacia los alimentos, convirtiéndose así en una fuente de contaminación de los alimentos, alterando algunas veces sus propiedades organolépticas así como las nutricionales y afectando la salud de los consumidores.

La aparición de estos inconvenientes ha hecho necesario desarrollar regulaciones y normas para el control de calidad de empaques plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. Uno de los principales ensayos que están regulados a nivel mundial para evaluar la inocuidad de los empaques y envases plásticos, es la migración global y específica.

La migración global, particularmente, se determina por métodos gravimétricos normalizados aplicados a los empaques plásticos una vez éstos se han diseñado y han sido puestos en el mercado. Sin embargo, hasta el momento no se tiene un método que pueda de forma rápida relacionar las diferentes formulaciones de un empaque plástico con su migración global y que a su vez sea una herramienta para el diseño de nuevos empaques basado en el uso de diferentes aditivos en sus formulaciones.

En todo el mundo se han desarrollado e implementado diferentes regulaciones y normas para el control y determinación de la migración de sustancias no volátiles desde envases y empaques platicos hacia los alimentos. En Colombia en el año 2010 fue publicada la norma NTC 5022: Migración Global de empaques y materiales plásticos destinados a

entrar en contacto con alimentos (ICONTEC, 2010). Posteriormente fue publicada la Resolución 4143 del 2012 Ministerio de Salud y Protección Social de la Republica de Colombia. (Social, 2012)

Los métodos contemplados en la NTC 5022 se han implementado exitosamente en el país, sin embargo, estas metodologías requieren tiempos de análisis relativamente altos. Por lo anterior, hace falta el diseño y la implementación de metodologías rápidas que le permitan a los productores desde el diseño de sus productos poder predecir cómo va ser el comportamiento de éstos en los ensayos de migración global basados en sus diferentes formulaciones.

Desde el punto de vista de análisis químico, se encuentra una técnica con amplia aplicación en polímeros: la espectroscopia infrarroja en modo ATR. Esta técnica tiene como ventaja su rapidez y que no requiere mayor preparación de las muestras. Adicionalmente, debido a que se genera gran información espectroscópica por muestra, los métodos de análisis multivariados son muy útiles para aprovechar e interpretar dicha información. Por tanto, el acoplamiento de una técnica como la espectroscopia infrarroja con métodos quimiométricos, resulta una combinación atractiva para desarrollar metodologías rápidas que puedan ayudar a predecir el comportamiento de la migración global basado en los espectros infrarrojos de los empaques y envases plásticos.

El presente trabajo tiene como objetivo general estudiar el efecto de diferentes tipos de poliestireno usados como empaques plásticos de alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia IR-ATR y PCA. Como objetivos específicos se plantearon los siguientes:

1. Recolectar muestras de empaques plásticos de alimentos que provengan de una misma matriz polimétrica (poliestireno) pero de diferentes tipos.
2. Caracterizar las muestras disponibles en este estudio por IR-ATR.
3. Determinar la migración global de cada muestra mediante el ensayo con simulante sustitutivo iso-octano
4. Estudiar la relación que puede existir entre los diferentes tipos de poliestireno, basados en sus espectros IR-ATR, y a su vez, la relación de éstas con su migración global mediante PCA.
5. Aplicar un método de agrupación para las muestras de las diferentes tipos de poliestireno

Para el desarrollo experimental, se obtuvieron muestras de diferentes tipos de poliestireno con diferentes formulaciones, aplicaciones, formas y colores procedentes de una industria de empaques plásticos ubicada en el Valle del Cauca, Colombia. A estas muestras se les adquirió sus espectros IR-ATR y se les determinó su migración global. Por último, se hizo el análisis exploratorio por análisis de componentes principales.

El presente trabajo tiene como alcance explorar si diferentes tipos de poliestireno se pueden diferenciar en sus espectro IR-ATR utilizando análisis multivariado y si existe relación entre estas diferencias y sus valores de migración global.

Los resultados de este estudio son importantes para la industria de empaques y envases plásticos para alimentos, específicamente en el área de análisis de migración, pues plantea la posibilidad de desarrollar metodologías multivariadas para explorar el comportamiento de la migración global de diferentes matrices poliméricas y su relación con sus espectros infrarrojos. También abre la posibilidad de encontrar modelos de calibración multivariada basados en sus espectros IR-ATR, que predigan la migración global.

1. Estado del Arte

1.1. Migración global

Desde el principio de la humanidad ha existido la necesidad de disponer de objetos para contener, envasar, transportar y proteger los alimentos. Esta necesidad se marcó aún más con el desarrollo de civilizaciones y formación de ciudades, en donde empezaron a llevar desde los campos alimentos para comercializarlos en dichas sociedades. En un principio, los materiales utilizados eran cerámicos, de vidrio, metálicos y celulósicos. En el siglo XIX hubo diferentes descubrimientos en cómo transformar polímeros y resinas naturales (Wade, 2004), lo cual inició la investigación y desarrollo de nuevos materiales: los plásticos. A inicio del siglo XX, se sintetizó por primera vez un polímero sintético, lo cual amplió la industria de plásticos y abrió la puerta al descubrimiento y desarrollo de otros polímeros sintéticos. Esta industria fue impulsada durante la segunda guerra mundial, y al finalizar esta, se encontraron nuevas aplicaciones y mercados para estos nuevos materiales (Brydson, 2013). En la década de los 50´s estos materiales empezaron a ser utilizados para envasar y empacar alimentos, lo cual trajo un creciente interés y preocupación por el potencial tóxico que tenían dichos materiales al entrar en contacto con alimentos y medicamentos para consumo humano. Fue tal el interés, que en 1958 la *National Research Council* en su publicación 645 estableció lo siguiente: “Con el fin de evaluar la seguridad de los materiales de embalaje para su uso en contacto con los alimentos es necesario 1° saber si componentes del contenedor son lixiviados en la comida en contacto, 2° determinar la cantidad extraíble de los contenedores por los alimentos y 3° identificar el material que se extrae. Si no hay ningún material o sólo una cantidad toxicológicamente insignificante se transfiere a la comida, obviamente no existe problema de seguridad ". A partir de dicho establecimiento, las legislaciones posteriores a él referentes a materiales destinados a entrar en contacto con alimentos y medicamentos, tomaron los términos “migración” y “potencial de migración” para referirse

al fenómeno de transferencia de compuestos desde los materiales plásticos hacia los alimentos.

En este mismo contexto en Europa se definió el límite máximo de migración, definido para aditivos, como el valor del extracto total, llamado “global”. Dicho límite de migración global se basó en el peso de la materia orgánica en un modelo en el que se usó un extractante que se puso en contacto directo con el material de empaque (Gilbert, S. G, 1975).

En 1974, el Consejo de las Comunidades Europeas (CEE), creó el Comité científico de la alimentación humana , según la Decisión 74 / 234 / CEE (Comisión de las Comunidades Europeas, s. f.) y posterior a esto se emitió la Directiva 893 del CEE (Consejo de las Comunidades Europeas, 1976) en 1976, relativa a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios, la cual consideró, entre otros aspectos que: 1) las legislaciones relativas a los materiales y objetos que están destinados a entrar en contacto con productos que sirvan para la alimentación humana, deben tener en cuenta, en primer lugar, las exigencias que se derivan de la protección de la salud humana, y en segundo lugar, las necesidades económicas y tecnológicas dentro de los límites impuestos por la protección sanitaria, 2) la necesidad de unificar las diferentes legislaciones existentes en ese tiempo sobre materiales en contacto con alimentos y 3) se debe definir una lista de sustancias permitidas para la fabricación de dichos objetos y definir los límites globales y o específicos de migración. Desde 1976 hasta el año 2011, el Consejo de las Comunidades Europeas y posterior Parlamento de la Unión Europea, ha emitido una serie de regulaciones referentes a los materiales desinados a entrar en contacto con alimentos. Como producto de estas regulaciones se emitió la Norma EN 1186 (CEN, 2002), que hace referencia a los aspectos técnicos para determinar la migración global.

1.1.1. Tipo de migración de acuerdo al número de sustancias migrantes

Dos tipos de migración se han definido para el estudio de sustancias que migran desde empaques plásticos hacia los alimentos, estas son la migración global y la migración específica. La primera se refiere a la suma de todas las sustancias (desconocidas o no especificadas) que se liberan por unidad de área del empaque bajo condiciones específicas. La migración específica por otro lado se refiere a la migración de una sustancia concreta (Arvanitoyannis & Kotsanopoulos, 2013)

1.1.2. Factores que afectan la migración

La migración puede ser afectada por diferentes factores que pueden determinar su cantidad y su velocidad. Entre estos factores se encuentran:(Arvanitoyannis & Kotsanopoulos, 2013)

La naturaleza del alimento contenido en el empaque plástico: La naturaleza ácida o lipofílica del alimento, por ejemplo, influye en el fenómeno de migración por su capacidad de solubilizar determinados aditivos. En la práctica, en los ensayos de migración no se utilizan directamente los alimentos sino simulantes (sustancias que simulan el alimento).

El tiempo de contacto: Los datos experimentales revelan que la concentración del compuesto que migra es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de contacto. El modelo fue inicialmente propuesto en 1957 (Crank,J., 1975) y fue verificado posteriormente, entre otros estudios, en uno cinético de la difusión de cloruro de vinilo en el polivinilcloruro en el que pudieron ver la relación lineal entre la migración y la raíz cuadrada del tiempo de contacto (Bellobono, Selli, Marcandalli, & Di Fede, 1985). El modelo ha tenido modificaciones y sus modificaciones son usadas como modelos para estudios cinéticos del fenómeno de migración (Rosca & Vergnaud, 2006)

Temperatura de contacto: El aumento de la temperatura influye directamente en la velocidad y cantidad sustancias migrantes. Dicha influencia se debe al aumento del coeficiente de difusión con el aumento de la temperatura. Ejemplo de esto, es el aumento del coeficiente de difusión del 1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBD) en jugo de naranja desde láminas de polietileno (Sanches Silva, Cruz Freire, Franz, & Paseiro Losada, 2008)

Tipo de contacto y características del empaque: Las características del empaque, así como la forma de contacto del alimento con el empaque tienen un fuerte efecto sobre el nivel de migración. Por ejemplo, se ha demostrado que el grosor afecta de manera significativa la tasa de migración; empaques más delgados están conectados con tasas de migración más altas. Lo anterior se ha tenido en cuenta en los ensayos de migración, definiendo el método de contacto según el espesor de la película y la forma del contacto.

Diferentes investigaciones en cinética de migración de sustancias específicas, se han realizado con el objetivo de determinar el efecto de dichos parámetros sobre la migración. Por ejemplo, el trabajo de Sánchez y colaboradores (Silva, Freire, García, Franz, & Losada, 2007) muestra el efecto de la temperatura, el tiempo y la naturaleza del alimento sobre la cinética de migración del DPBD desde láminas de PEAD (polietileno de alta densidad). Como resultado encontraron que el aumento de la temperatura y del tiempo, aumenta el grado de la migración, así como el contenido de grasa también la aumenta por su naturaleza lipofílica. Sin embargo, para alimentos con igual contenido de grasa, la migración es mayor cuanto menor sea el contenido de agua.

1.1.3. Ensayo de migración global

Los ensayos de migración global se encuentran normalizados y recogen todos los factores que afectan la migración. Alrededor de todo el mundo existen diferentes normas para los ensayos de migración global. En Europa existe la norme EN 1186 del 2002 (CEN C. , 2002), que en sus quince partes presenta las diferentes variaciones del ensayo según los simulantes y los métodos de contacto. Esta es la norma base para todas las normas latinoaméricanas, incluyendo la NTC 5022 de Colombia (ICONTEC, 2002). A continuación se presentan las principales variables que son tenidas en cuenta en las normas que rigen los ensayos de migración global

- Simulantes de alimentos para el ensayo de migración global:

La norma EN 1186 y las normas derivadas de ella contemplan tres clases de simulantes de alimentos: acuosos (agua , etanol al 10% y ácido acético al 3%) y grasos (aceite vegetal e iso-octano y etanol al 95%). Sin embargo, la regulación UE No. 10 del 2011 “sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos”

(Comisión Europea, 2011) actualizó dichos simulantes y la asignación de éstos según el alimento. Los simulantes de acuerdo a esta actualización son: etanol al 10% , etanol al 20% , ácido acético al 3%, etanol al 50%y aceite vegetal.

La asignación de los simulantes se hace de acuerdo al alimento al que está destinado empacar o contener el empaque o envase plástico en el Anexo III del Reglamento UE 10/2011(Comisión Europea, 2011). La asignación de los simulantes según las características de los alimentos se presenta en la tabla No. 1:

Simulante	**Características Del Alimento**
Agua o EtOH 10%	Alimentos acuosos
Ácido Acético al 3%	Alimentos con pH menor a 4,5
EtOH al 20%	Alimentos con contenido de etanol menor al 20% y/o para alimentos que contengan una cantidad importante de ingredientes orgánicos que lo hagan ser más lipofílicos
EtOH al 50%	Alimentos con contenido alcohólico con un grado alcohólico superior al 20% y para aceite en emulsiones acuosas
Aceite vegetal	Alimentos que contengan grasas libres en su superficie.
Iso-octano y EtOH al 95% (Sustitutivos)	Alimentos que contengan grasas libres en su superficie.

Tabla No. 1 Asignación de simulantes según las características del alimento

Los simulantes sustitutivos según la UE 1186 (CEN C. , 2002), se deben usar cuando por razones técnicas no es posible realizar el ensayo de migración con el aceite vegetal. Sin embargo, en las regulaciones del Mercado Común de Sur, Mercosur, los ensayos de migración en simulantes sustitutivos se debe hacer para alimentos grasos y si por razones técnicas no es posible hacerlo en los simulantes sustitutivos se deberá hacer en el simulante graso.

- Tipo de contacto:

La UE 1186 (CEN C. , 2002) y las normas derivadas de ella, especifica cuatro métodos de contacto entre el simulante del alimento y el empaque plástico, de acuerdo a su espesor y a la forma final de contacto, de manera tal que el ensayo sea realizado en condiciones cercanas a las reales de uso. Las cuatro formas son: bolsa (ejemplo: bolsas para leche), llenado (ejemplo: envases para yogurt), inmersión total y una celda (ejemplo: bandejas para carnes frescas). Los dos últimos se determinan según el espesor de las láminas, si es menor a 0,5 mm se hará por inmersión total y si es mayor a 0,5 mm se hará por el método de una celda.

- Condiciones de ensayo

Las condiciones de tiempo y temperatura para los ensayos de migración se seleccionan teniendo en cuenta las peores condiciones predecibles de contacto para el material o el artículo plástico. Dichas condiciones están normalizadas y se encuentran en el anexo V(Comisión Europea, 2011) y en (CEN C. , 2002).

1.1.4. Límites de migración global

Alrededor de todo el mundo, las entidades gubernamentales han establecido límites de migración global (LMG). Dichos límites se han definido por consenso entre las entidades gubernamentales y las empresas productoras de empaques plásticos. Existen diferentes artículos que hacen discusiones desde el punto de vista analítico al establecimiento de los simulantes, del ensayo de migración global y de los límites establecidos (Grob, 2008). Una de estas críticas se centra en que el establecimiento del LMG no discrimina entre las especies migrantes y por tanto, no tiene en cuenta su naturaleza y ni su toxicidad. En este sentido, se puede caer en la subestimación o sobrestimación del LMG. Por ejemplo, una material puede cumplir con el LMG, pero es posible que toda la masa migrante corresponda a una sustancia nociva. De la misma forma, un material puede tener una migración global por encima de los LMG, pero la sustancia migrante puede ser inofensiva.

A pesar de lo anterior, los LMG están vigentes y son exigidos por las entidades de control en muchas legislaciones del mundo. En Colombia, por ejemplo, fue establecido en el año 2012 por la resolución 4143 del Ministerio de Salud (Ministerio de Salud y de la

Protección Social de la República de Colombia, 2013). A continuación se presentan los LMG establecidos por diferentes entidades gubernamentales, tabla No.2:

Organización	Documento	Límite de migración global
Unión Europea	Resolución UE N° 10/2011(ref)	10 mg/ dm^2 o 60 mg/kg
Mercosur	GMC No. 56/92 (Grupo Mercado Común del Sur, s. f.)	10 mg/ dm^2 o 50 mg/kg
Ministerio de Salud y de la protección social de la República de Colombia	Resolución 4143 de 2012	10 mg/ dm^2 o 50 mg/kg

Tabla No. 2 Límites de migración global establecidos en Europa, Latinoamérica y Colombia

1.2. Materiales plásticos usados como empaques o envases para alimentos

Los materiales plásticos usados como empaques o envases para alimentos, son polímeros sintéticos, que son moléculas de masa molecular elevada, formados por muchas unidades más pequeñas (monómeros) que se van repitiendo y enlazándose unas a otras (Wade, 2004). Dentro de estos polímeros se incluyen poliolefinas, poliéster, polivinilcloruro, poliestireno, poliamidas, entre otros. De todos estos las poliolefinas y poliésteres son los más comunes.

Dentro de las polieolefinas más usadas se encuentran el polietileno (PE) y polipropileno (PP). Respecto a los poliésteres, el más usado es el polietilentereftalto PET (Marsh & Bugusu, 2007). Otro polímero ampliamente usado es el polímero del estireno (PS).

1.3 Sustancias migrantes desde empaques plásticos hacia alimentos

A los polímeros se le añaden aditivos para obtener determinados efectos tecnológicos. Como tal, el polímero es una estructura inerte de alto peso molecular. El riesgo potencial para la salud puede derivarse de monómeros u otras sustancias de partida que no hayan reaccionado o lo hayan hecho de forma incompleta, o bien de aditivos de bajo peso molecular que son cedidos a los alimentos por migración a partir del material plástico en

contacto con estos. Por lo tanto, los monómeros, las sustancias de partida y los aditivos deben ser sometidos a una evaluación de riesgos, y su uso en la fabricación de materiales y objetos plásticos debe estar sujeto a autorización.(Comisión Europea, 2011)

Existe una amplia lista de aditivos, que son aprobados por los organismos de control en las diferentes legislaciones. La más difundida y usada, al menos en países americanos, es la lista positiva emitida por la FDA de los Estados Unidos de América. En esta lista se encuentran todos los aditivos autorizados que son usados como plastificantes, estabilizantes térmicos, humectantes, estabilizantes a la luz, antioxidantes y disolventes.

La migración específica de muchos de estos aditivos se ha investigado, principalmente con el objetivo de proponer métodos de extracción y cuantificación apropiados para analizar estas sustancias presentes en alimentos o en simulantes de alimentos por fenómenos de migración. En la literatura se pueden encontrar diversas investigaciones en donde, por ejemplo, se validan métodos analíticos para la determinación de Bisfenol A, diglicidil éter bisfenol A y sus derivados (Sun, Leong, Barlow, Chan, & Bloodworth, 2006), o estudian la migración específica de ftalatos, alquilfenoles, bisfenol A y di(2-etilhexil) adipato desde empaques plásticos (Fasano, Bono-Blay, Cirillo, Montuori, & Lacorte, 2012) o desarrollan un métodos analíticos para determinar plastificantes como adipatos, citratos y ftalatos presentes tanto en los empaques plásticos como en los simuladores por CG-FID (Bonini, Errani, Zerbinati, Ferri, & Girotti, 2008)
Entre las publicaciones de migración específica, también se pueden incluir las investigaciones en migración específica realizadas con el objetivo de desarrollar modelos matemáticos que expliquen y predigan la migración de diferentes aditivos. Al respecto, se puede citar el trabajo hecho por Reynier (Reynier, Dole, & Feigenbaum, 2002), quien desarrollo un modelo de migración de aditivos de diferente naturaleza química (pesos moleculares, grupos funcionales, polaridad, etc), basado principalmente en sus coeficientes de difusión y ayudado de otros parámetros fisicoquímicos. También se puede citar la investigación de Roscaa (Rosca & Vergnaud, 2006), quien desarrollo un modelo matemático en el que el coeficiente de convección tiene un papel predominante.

Por otra parte, entre las sustancias que pueden migrar se encuentran oligómeros y monómeros de los polímeros como el estireno, isocianatos, cloruro de vinilo, acrilonitrilo,

oligómeros de polietilen tereftalto, caprolactamas y resinas epóxicas. La importancia de su estudio en los fenómenos de migración se debe a que muchos de estos son tóxicos. Estudios de migración específica de monómeros, oligómeros y de algunos productos de reacción de éstos se han realizado, al igual que de sus efectos tóxicos. Uno de los monómeros más estudiados es el estireno y sus oligómeros. Tawfik (Tawfik & BaAbdullah, 2014) estudió la migración de estireno desde diferentes empaques de PS. El estudio lo realizó sobre alimentos con diferente contenido de grasa. Encontró una mayor influencia de la temperatura de contacto y del contenido de grasa del alimento en los niveles de migración del estireno. Un estudio previo realizado por Amirshaghaghi (Amirshaghaghi, Z., Djomeh, Z. E., & Oromiehie, A., 2011), había encontrado la misma influencia de la temperatura, pero él realizó su estudio sobre el simulante EtOH al 10% y encontró adicionalmente que en todas las diferentes temperaturas y tiempos estudiados se detectó estireno. Sin embargo, en ninguno de los casos las cantidades del monómero han superado los límites establecidos, pero si han evidenciado el potencial de migración de este monómero tóxico hacia los alimentos.

1.4. Estudios en polímeros con posible uso como empaques de alimentos mediante técnicas espectroscópicas y métodos quimiométricos

Las investigaciones en polímeros son muy diversas, pero desde un enfoque aplicativo se encuentran estudios realizados con el objetivo de hacer seguimiento en los procesos de producción, de determinar sus propiedades y de clasificar diferentes polímeros, todos ellos apoyados en técnicas espectroscópicas y análisis multivariado (métodos de clasificación y de calibración multivariada). La aplicación de métodos de análisis multivariado a datos espectroscópicos, se ha venido introduciendo a la investigación en química con gran éxito gracias al desarrollo de técnicas instrumentales que generan grandes volúmenes de información, que puede ser elucidada gracias a métodos de reducción de dimensionalidad, como lo es el PCA (análisis de componentes principales). Trabajos como el de Beigbeder y colabores (Beigbeder, Perrin, Mascaro, & Lopez-Cuesta, 2013), muestran el estudio de polímeros reciclados provenientes de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos para poder evaluar la posibilidad de utilizar polímeros reciclados como materiales vírgenes. El estudio lo hicieron por espectroscopia en el

infrarrojo cercano (NIR), apoyados de diferentes determinaciones de propiedades fisicoquímicas de los polímeros estudiados: ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), HIPS (poliestireno de alto impacto) y ABS/PC (acrilonitrilo butadieno estireno/policarbonato). Aunque pudieron ver que estos polímeros reciclados conservan suficientemente sus propiedades, los autores reconocen que deberán hacer mas ensayos y desde un punto de vista crítico, deberán hacer uso de métodos quimiométricos para poder obtener mayor información de los estudios hechos.

Un ejemplo de aplicación de calibración multivariada se puede citar con la investigación de Brun y colegas (Brun, Ponçot, & Bourson, 2013). Ellos realizaron su investigación con el fin de encontrar una correlación entre propiedades físicas como la temperatura Vicat, Impacto Izod y el Índice de fluidez del PS (poliestireno) con sus señales en espectroscopia Raman y de esta forma construyeron un modelo estadístico capaz de determinar dichas propiedades a partir de sus espectros. Para tal fin trabajaron con 195 muestras entre HPPS y GPPS, de 10 familias. Para el análisis multivariado aplicaron tres tratamientos diferentes a los espectros: i) corrección de línea base y normalización del área en la región de 3200 – 300 cm^{-1}, ii) corrección de línea base y normalización del área en la región de 3200 - 2700 cm^{-1} y iii) un MSC (corrección de dispersión múltiple) en el rango de 3200 – 300 cm^{-1}. El PCA fue aplicado a todos los datos para discriminar entre las 10 familias. La regresión PLS fue aplicada sobre 100 de los datos para desarrollar el modelo de calibración y para la validación fueron utilizadas las muestras restantes. En el PCA se pudo diferenciar todas y cada una de las familias de PS y se pudo asociar el factor 1 con la temperatura Vicat, el factor 2 con el MFI y el factor 3 con el contenido de aceite mineral. En la regresión por el método PLS se obtuvo un modelo capaz de predecir las tres propiedades, habiendo obtenido mejores coeficientes de correlación.

Respecto a métodos de clasificación multivariada, Sustar y colabores (Šuštar et al., 2014), elaboraron un modelo de clasificación para polímeros históricos presentes en colecciones de museos (nitrato de celulosa, gomas y resinas hechas a partir de formaldehido, acetato de celulosa, caucho, PVC) utilizando la espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR) y en algunos casos lo compararon con dos técnicas adicionales, IR-ATR y Py-GC/MS. Para tal fin, estudiaron 535 muestras, entre muestras para el

entrenamiento, para validación y muestras de referencia. Contaron con 41 polímeros diferentes (entre naturales y sintéticos) y 32 muestras ciegas. Para el desarrollo del modelo utilizaron diferentes métodos de pre tratamiento a los espectros, métodos de selección de variables y reducción de la dimensionalidad y métodos de clasificación supervisados. Entre los pre tratamientos, utilizaron SNV (*standar normal variate*), normalización quantile y primera derivada (Savitzky-Golay). Fueron seleccionadas las 50 variables con la más alta varianza o con la prueba estadística F. Hicieron una exploración con PCA y como métodos de clasificación supervisados aplicaron LDA (Análisis discriminante lineal), k-NN (k vecinos más cercanos), CART (arboles de clasificación y regresión) y SVM (máquinas de soporte vectorial). Como criterio para seleccionar el mejor modelo, utilizaron exactitud específica de clase (exactitud de clase específica, *CSA*) y su valor medio (media de la exactitud de clase específica, *MCSA*). El modelo con la más alta MCSA sobre el conjunto de validación fue tomado como el modelo final. Todo el tratamiento estadístico fue hecho en R. En general, los mejores resultados fueron obtenidos con el pre tratamiento SNV, sin selección de variables y con el método LDA. A pesar de su exactitud en la predicción de los polímeros, los mayores errores en la predicción se encontraron en la predicción de polímeros de clases similares, ejemplo, PS, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y SB (estireno-butadieno) y CA(acetato de celulosa), CAP (acetato-propionato de celulosa) y CAB (acetato- butirato de celulosa). Para finalizar, en la identificación de las muestras ciegas, la mejor exactitud en la predicción se obtuvo sobre los datos obtenidos por la técnica Py-GC/MS, seguida de NIR y FTIR. A pesar de esto, resaltan estas últimas técnicas por su sencillez en la operación, rapidez, posibilidad de trabajarlas con equipos portátiles y por no ser técnicas destructivas, todas estas características deseables para este trabajo.

La espectroscopia infrarroja en la región media en modo ATR (FTIR-ATR), también tiene grandes aplicaciones en estudios de plásticos. Fischer (Fischer et al., 2006), por ejemplo, cita cuatro ejemplos para evidenciar el poder de diferentes técnicas espectroscópicas (IR-ATR, NIR, Raman y técnicas ultrasónicas) en el monitoreo *in situ* de procesos de polimerización, determinación en línea de la composición de mezclas poliméricas y de aditivos en procesos de extrusión. El trabajo hecho utilizando la técnica IR-ATR consistió en hacer seguimiento a los grupos OH terminales durante la síntesis de poli(urea-uretano) hiperramificado. Con la espectroscopia Raman, los autores presentan la formación *in situ* del PMMA (polimetilmetacrilato), haciendo seguimiento de la banda

de estiramiento del enlace C=C presente en el monómero. Un tercer ejemplo es la determinación en tiempo real del contenido de un retardante de llama (Cianurato de melanina-MC) en poliamida (PA) por espectroscopia NIR durante el proceso de extrusión. Por último, presentan la determinación de la composición de la mezcla polietileno/poliestireno (PE/PS) durante el proceso de extrusión por espectroscopia NIR y espectroscopia ultrasónica. Los autores muestran la excelencia de los métodos de seguimiento en tiempo real por las técnicas estudiadas y resaltan la espectroscopia NIR por su poder en el seguimiento de polimerizaciones en masa y determinación en la composición de mezclas de componentes múltiples, ayudada de métodos quimiométricos para la cuantificación.

Siguiendo con estudios en polímeros mediante la técnica IR-ATR y apoyados de métodos quimiométricos Bodecchi (Bodecchi, Cocchi, Malagoli, Manfredini, & Marchetti, 2005), aplicó la espectroscopia infrarroja media ATR para proponer un método de control de calidad multivariado en la manufactura de artículos desechables de uso médico extra corporal fabricados en PVC. Para tal fin, estudiaron muestras tubulares, utilizadas extra corporalmente en tratamientos de hemodiálisis. Se estudiaron muestras tomadas en diferentes tiempos de producción, parte de éstas fueron sometidas a procesos de esterilización y de envejecimiento. Para el tratamiento de datos, utilizaron como herramienta estadística PCA de dos y tres vías. Los espectros Micro IR-ATR fueron tomados en tres puntos diferentes de cada muestra por duplicado. En el pre tratamiento de los espectros se tomó la media de los seis espectros tomados por muestra, se omitieron la región comprendida entre 2400 y 2300cm $^{-1}$ y entre 4000 y 3451 cm^{-1}, para evitar variaciones debidas a la presencia de CO_2 y H_2O presentes en la atmosfera, respectivamente. Por último, se normalizaron los espectros por SNV. Para la exploración de los espectros (previamente sometidos a los pre-tratamientos) se tomaron las muestras sin tratamiento de envejecimiento. Para el PCA de tres vías aplicaron el modelo Tucker. Para las cartas de control estadístico multivariado, se basaron en el modelo PCA y utilizaron como criterio el Q estadístico y el Hotelling´s T2 para evaluar que tan bien cada muestra se comporta y su variación dentro del modelo de PCA. Dentro de los resultados del estudio, pudieron diferenciar entre las muestras esterilizadas y no esterilizadas por PCA. En el estudio de PCA por tres vías, encontraron mayor diferenciación entre las muestras esterilizadas (envejecidas y no envejecidas) que entre

las muestras no esterilizadas (envejecidas y no envejecidas). En el mismo análisis encontraron que las regiones de los espectros que contribuyen a la diferenciación entre muestras envejecidas y no envejecidas están entre 3000 y 2700 cm^{-1} y entre 1700 y 1500 cm^{-1}, encontrando evidencia de que los tratamientos de esterilización y de envejecimiento alteran la composición superficial de las muestras, pues observaron que las bandas que son atribuidas a estabilizadores térmicos (carboxilatos de Zn y de Ca), disminuyen con el tratamiento de esterilización y aumentan con el tratamiento de envejecimiento.

Otro estudio realizado por Kasauf (Kassouf, Maalouly, Rutledge, Chebib, & Ducruet, 2014) puede ser citado, él desarrollo un método de clasificación utilizando la técnica FTIR-ATR acoplado a un análisis de componentes independientes (ICA) con el objetivo de encontrar un método que permita la identificación y clasificación de diferentes polímeros para hacer más eficiente el proceso de reciclaje y poder reutilizar dichos materiales sin problemas de presencia de impurezas (de otros polímeros). En su estudio trabajaron con 39 empaques plásticos entre películas, tazas, bandejas, bolsas, cajas y botellas de diferentes características de color, grosor y textura, compuestos de polietilentereftalato (PET), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliácido láctico (PLA). Experimentalmente, tomaron 6 espectros sucesivos por cada muestra para obtener 234 espectros. Para el procesamiento de los espectros trabajaron con todo el espectro (4000 cm^{-1} – 600 cm^{-1}) para construir una matriz de 234 espectros X 3526 variables (matriz X) y con el fin de reducir las diferencias de las intensidades globales de los espectros, la matriz X fue sometida a una transformación de variables normales estándar (SNV). El tratamiento estadístico fue hecho en Matlab. En sus resultados iniciales fueron encontrados 28 componentes independientes (ICs), de los cuales 5 eran relevantes para cumplir el objetivo del estudio, diferenciar los cinco polímeros estudiados. Un resultado interesante fue que el estudio hecho en el espectrómetro de mayor sensibilidad, se pudo diferenciar dos formulaciones diferentes de PS: HIPS y EPS (poliestireno espumado). El estudio también permitió diferenciar entre muestras de PET y PLA, que tienen características físicas similares. De igual forma, se pudo diferenciar las diferentes poliolefinas: PP, PEAD y PEBD. En todos los casos se logró el 100% de eficiencia en la identificación de los polímeros, indicando que tanto la diferencias en la sensibilidad de los dos equipos utilizados como la heterogeniedad en las muestras no afecta la diferenciación de los polímeros en el método propuesto.

Para finalizar, se presentan estudios de migración realizados por FT-IT-ATR. Por esta técnica han propuesto una metodología para determinar la migración de 9 plastificantes de PVC desde una lámina de PVC a una de PS, calculando coeficientes de difusión en el PVC y en el PS (Marcilla, Garcia, & Garcia-Quesada, 2008). En migración específica, han aplicado un método semi-cuantitativo para determinar la migración de aceite epoxidado de soya, que es utilizado como plastificante en PVC, utilizando la técnica de FTIR por transmisión (Atek & Belhaneche-Bensemra, 2005).

2. Marco teórico

2.1. Método para la determinación de la migración global

La determinación de la migración global (MG) es la cuantificación de la masa que se transfiere desde el envase o empaque plástico hacia el simulante del alimento. El ensayo de migración global por tanto, es el test bajo el cual se hace la determinación. Dichos ensayos se encuentran normalizados y en Colombia, por ejemplo, se realizan siguiendo la norma NTC 5022 de Colombia (ICONTEC,2010)

La MG se reporta en unidades de masa por unidad de área del material o por masa del alimento contenida en él. En los casos en que se desconoce la relación área volumen del empaque o envase plástico y resulta dificultoso determinar su área, se reporta la migración global por kilogramo del alimento, para lo cual se hace la aproximación de que la densidad del alimento es igual 1 kg/ L, sobre lo cual se calcula el valor de la masa del alimento que será contenida en él conociendo el volumen del simulante que se puede envasar en el artículo.

Respecto a la validez de los ensayos, de acuerdo a la Norma NTC 5022 (ICONTEC, 2010), ésta se centra en el cumplimiento de la tolerancia analítica definida como la diferencia (valor absoluto) entre la MG de cada réplica y el valor promedio de todas las réplicas de una muestra de ensayo. Para simulantes grasos y sustitutivos, como el iso-octano, la tolerancia analítica permitida es de 3 mg/dm^2 o de 20 mg/kg.

2.2 Poliestireno

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico con estructura lineal. Es un producto convencionalmente atáctico y amorfo, y por lo tanto transparente. Al igual que otras resinas, el PS es relativamente inerte a los productos químicos inorgánicos. Es resistente a los álcalis, ácidos y agentes oxidantes y reductores (Subramanian, M, 2015)

Químicamente, es un polímero de adición obtenido a partir de una adición rápida de una molécula de estireno (del doble enlace) a una cadena del polímero en crecimiento, generalmente con un intermediario reactivo (radical, catión o anion) en el extremo del crecimiento de la cadena (Wade, 2004)

Propiedades generales del poliestireno se presentan en la tabla No.3: (Subramanian, M, 2015)

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad	kg/cm^3	1060
Temperatura de transición vítrea, Tg	° C	95-100
Temperatura de fusión, Tm	° C	--
Expansividad lineal térmica	$1/10^{-5}$ K	6,8
Calor de combustión	kJ / g	42,2
Calor especifico	kJ/kgK	2,34
Conductividad térmica	W/m K	0,0976

Tabla No. 3 Propiedades termodinámicas del poliestireno

.

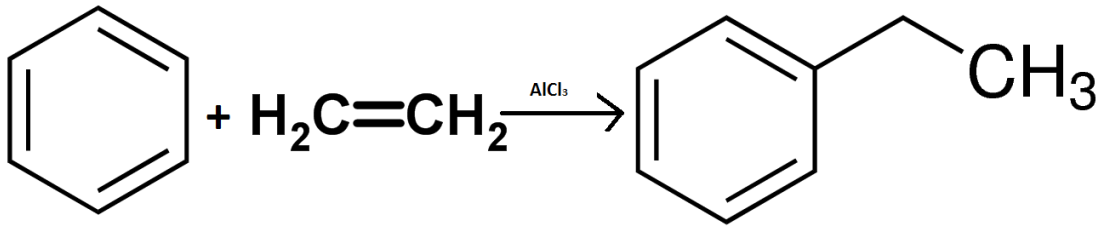
2.1.1 Obtención del estireno

Comercialmente, el estireno es obtenido en tres pasos sucesivos: síntesis del etil benceno, deshidrogenación del mismo y por último la purificación del estireno (Brydson, 2013).

- Preparación del etil benceno:

El etil benceno es producido a partir de benceno y etileno, en presencia de un catalizador Friedel- Craft, según la reacción mostrada en la figura 2-1:

Figura 2- 1: Reacción de obtención del etilbenceno.



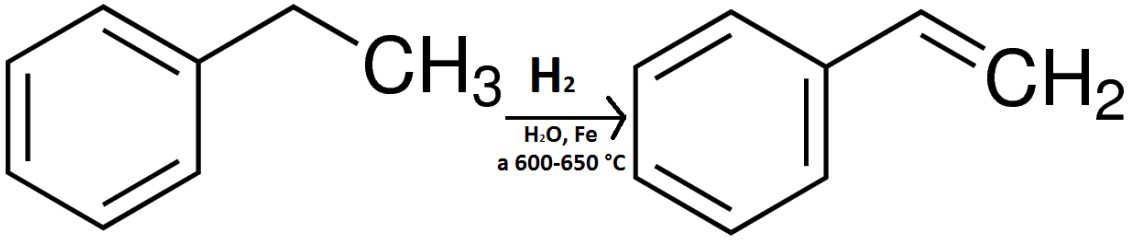
La reacción es llevada a cabo a 95 ° C y en algunas ocasiones es adicionado cloruro de etilo para mejorar la eficiencia de la reacción.

Para evitar la producción de dietilbencenos y trietilbenceno, es añadida una cantidad pequeña de $AlCl_3$ y se controlan las cantidades molares de los reactivos (Wade, 2004) Sin embargo, al obtener los productos de reacción el catalizador sedimenta y el beceno, etilbenceno y polietilbencenos son separados por destilación fraccionada. (Brydson, 2013)

- Obtención del estireno:

El segundo paso en la obtención del estireno, es la deshidrogenación del etilbenceno, la cual se representa en la figura 2-2

Figura 2- 2 Reacción de deshidrogenación del etilbenceno.



Es una reacción endotérmica. En la práctica se hace pasar vapor de agua a través del etilbenceno, bajo un vacío parcial. En la reacción se utilizan como catalizadores óxidos de magnesio o de hierro.

- Purificación del estireno:

El producto de la deshidrogenación es una mezcla de aproximadamente 31 % de estireno, 61 % de etilbenceno y 2 % de otros hidrocarburos aromáticos. La separación del estireno se hace presiones bajas y en presencia de inhibidores de polimerización (azufre).

2.1.2 Obtención del poliestireno

El poliestireno es obtenido a partir del estireno, por cuatro métodos de polimerización: masa, suspensión, solución y emulsión. Los dos primeros son los más importantes comercialmente hablando. 1) La polimerización en masa tiene la ventaja de la simplicidad y de producir poliestireno de muy buena claridad, pero de un amplio rango de peso

molecular. Industrialmente requiere sistemas de enfriamiento y calentamiento muy eficientes, pues el sistema tiene dificultades en la transferencia de calor. 2) La polimerización en solución disminuye los problemas asociados a la reacción exotérmica, pero tiene problemas en la recuperación de los disolventes empleados y en que el uso de disolventes puede causar la reducción en el peso molecular del producto. En la práctica consiste en disolver el estireno en un disolvente. 3) La polimerización en suspensión reduce los problemas anteriores, pero el polímero resultante tiene problemas por contaminación por agua y por los agentes de suspensión. El método consiste en suspender gotas de estireno en agua, empleando una agente de suspensión como polivinilalcohol o talco. 4) La polimerización en emulsión se limita a la producción de latex de poliestireno. (Brydson, 2013)

2.1.3 Tipos de poliestireno y sus características

Diferentes tipos de poliestirenos han sido desarrollados y son utilizados en diferentes aplicaciones. Los principales tipos de poliestireno son el poliestireno de propósito general (GPPS) y el poliestireno de alto impacto (HIPS). Un tercer tipo es el poliestireno expandido o espumado. Adicional a estos, hay diferentes copolimeros basados en poliestireno como el estireno-butadieno-estireno.

- Poliestireno de propósito general (GPPS): es llamado también poliestireno cristal, y se trata del polímero puro. Se caracteriza por su transparencia y fragilidad. A estas resinas se le pueden adicionar fácilmente color. Tienen un costo relativamente bajo (Harper & Petrie, 2003). Es fácil de moldear, tiene buenas propiedades eléctricas y excelente resistencia a la radiación gamma. Tienen baja resistencia química, es susceptible a la radicación UV y es inflamable. (Hough & Dolbey, 1995)
- Poliestireno de alto impacto (HIPS): Este poliestireno fue desarrollado para superar la desventaja del GPPS: su fragilidad. El HIPS es una mezcla entre poliestrieno y un elastómero. La presencia del elastómero mejora su resistencia al impacto (Harper & Petrie, 2003). Un método de producción es mezclar 94% p/p de PS con 6% de estireno-1,3-butadieno, el cual tiene un 30% de estireno. La mezcla se produce disolviendo 4% de polibutadieno en estireno, y enseguida

hacer la polimerización en solución. El HIPS es una matriz de poliestireno conteniendo partículas esféricas de polibutadieno de 0,1 a 10 µm, dependiendo del método de polimerización (Bower, 2002). Entre sus propiedades generales se encuentra que pueden tener siete veces más resistencia al impacto que el poliestireno ordinario, pero aproximadamente la mitad de la resistencia a la tracción, una menor dureza y un punto de reblandecimiento alrededor de 15 ° C más baja.

- Poliestireno expandido (PSE): este poliestireno es utilizado como aislante y se caracteriza por tener densidades bajas (16 kg/m^3). Es fabricado por diferentes métodos, en los que es utilizado un agente de expansión, como un hidrocarburo de bajo punto de ebullición (n-pentano). El proceso de polimerización es llevado principalmente por suspensión en el que se producen perlas pre- espumadas impregnadas por el agente de expansión. Estas perlas son sometidas a un proceso de post-polimerización: por moldeo por vapor o por moldeo por inyección o extrusión, en los cuales se incrementa la temperatura y se da la expansión por la volatilización del hidrocarburo y por procesos de osmosis del vapor de agua, que logra una mayor expansión del polímero. El proceso global tiene dos etapas más, refrigeración y calentamiento, que acondicionan el producto y evitan el colapso de las burbujas creadas. (Brydson, 2013)
- Copolimero en bloque estireno-butadieno-estireno: Uno de estos copolimeros es estireno- butadieno-estireno, que tiene como nombre comercial: Styrolux KR, entre (Scheirs & Priddy, 2003). En su producción, las condiciones de polimerización son muy controladas. Este copolimero tiene combinación de propiedades deseables para algunas aplicaciones: son claros, duros y flexibles.

Adicionalmente a esta clasificación, diferentes grados de poliestireno son definidos de acuerdo a propiedades de resistencia al calor, resistencia al impacto y a su fluidez. De esta forma, se define el “grado de poliestreno de propósito general”, cuyas propiedades son razonablemente aceptables, “grado de poliestreno de alto peso molecular”, que presentan una alta resistencia al impacto (pesos moleculares entre 50000 y 100000), “grados resistentes al calor”, esos grados tienen reducida la cantidad de material volátil, lo cual hace que su punto de ablandamiento se incremente. Por último, se encuentran los “grados de fácil fluidez”, a los cuales le incorporan lubricantes como butil estearato,

estearato de zinc, parafina líquida o aceite mineral (3-4%) al poliestireno de bajo peso molecular(Brydson, 1999).

2.1.4 Aditivos utilizados en la fabricación de poliestireno para alimentos

En la producción de todo tipo de objetos poliméricos se utilizan una gran variedad de aditivos para mejorar determinadas propiedades, para incrementar su estabilidad frente a diversos factores ambientales o para darle acabados deseados. El uso de aditivos en productos que están destinados a entrar en contacto con alimentos, está muy controlado y regulado por diferentes autoridades alrededor de todo el mundo (FDA, en Los Estados Unidos, la Union Europea entre otros). Dichas organizaciones cuentan con listas de aditivos aprobados, las cuales son una guía para los productores de objetos y equipamientos plásticos para alimentos.

- Masterbath

  Los masterbatch son concentrados de color o de algún aditivo. Son utilizados en proporciones que van desde el 0,5 % al 10%.

- Masterbatch blanco: Para aplicaciones en poliestireneo, la concentración típica del aditivo en el masterbach blanco es del 50 % del colorante Blanco 6 (Oxido de titanio) y se utiliza entre 3-4% en láminas, 1-2 % para grados universales y 3% en moldeo por soplado e inyección (Murphy, 2001)
- Masterbach negro: En estos masterbatch se utilizan diferentes pigmentos entre los cuales se encuentra en negro de carbón, que está permitido para aplicaciones en alimentos en una concentración máxima de 2,5 % p/p, siempre y cuando tengan concentraciones máximas de 0,1 % de tolueno y de benzo(α)pireno de 0,25 mg/kg del pigmento (Comisión Europea, 2011, p. 2). Típicamente los masterbatch negros tienen una carga de entre el 25 y 50% y se utiliza entre el 1 y 2 % y 3 y 6 % dependiendo de la aplicación.
- Masterbach antilock: cuando son utilizados estos masterbatch se produce una película de lubricante que cubre la superficie del producto plástico lo cual reduce el efecto adhesivo de los productos de plástico y funciona como lubricante durante el proceso de fabricación.(«ADITIVOS | MASTERBATCHES CPB AMERICA LTD.», s. f.)

- Estabilizantes

Debido a que los polímeros tienden a degradarse por procesos de escisión, despolimerización, entrecruzamiento, oxidación, entre otros. Estos cambios se dan por factores ambientales: calor, luz, oxigeno, agua. Por tal razón, en los procesos de producción son adicionados diferentes aditivos que previenen o minimizan estos efectos, interfiriendo con el proceso de degradación o minimizando la causa de la degradación (Chanda & Roy, 2008)

- Antioxidantes: Los compuestos utilizados como antioxidantes reaccionan con radicales para formar compuestos más estables. Estos compuestos son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas secundarias o compuestos de azufre (tioeteres, esteres del ácido tiodipropionico) y fosfatos. Para aplicaciones en alimentos, la selección del antioxidante se basa en su toxicidad y por tanto deben estar aprobados para esta aplicación por las autoridades. En alimentos se encuentran el BHT (2,6-Di-terc-butil-p-cresol) y el DLTDP(Tiodipropionato de didodecilo). El uso de antioxidantes en PS depende del tipo de poliestireno. El poliestireno cristal (GPPS) es estable en condiciones oxidantes por lo que no requiere adición de estos aditivos. Sin embargo, si es reprocesado, se dan procesos de oxidación por lo que debe añadirse 3-(3,5-Di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo, el cual es permitido para su uso en alimentos. Por otra parte, el poliestireno de alto impacto HIPS, al tener presencia de dobles enlaces en el polibutadieno, es más propenso a la oxidación por lo que se le debe adicionar mezclas de BHT, 3-(3,5-Di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo , 1,1,3-Tris(2-metil-4-hidroxi-5-tercbutilfenil)butano y Tiodipropionato de didodecilo. (Crompton, 2007)

- Estabilizadores a la luz UV: Estas clases de aditivos funcionan por diferentes mecanismos: absorben luz UV, desactivan estados excitados por quenchers, descomponen hidroperóxidos o buscan radicales libres intermediarios. Para aplicaciones en alimentos de polímeros estirénicos, no es usual que se adicionen este tipo de aditivos, pues su uso previsto no implica exposición a la luz solar. Sin embargo, se puede citar uno de estos estabilizantes usado: 2,5-Bis(5-terc-butil-2-benzoxazolil) tiofeno.(Crompton, 2007)

- Estabilizantes al calor: el poliestireno requiere pequeñas cantidades de estabilizante. Una amplia gama de estabilizadores de calor están disponibles y la elección está dictada por consideraciones de la temperatura de producción y el tiempo al que el polímero permanece a temperatura elevada, también la presencia o ausencia de oxígeno atmosférico y de antioxidantes.

- Agentes de expansión: Estos se utilizan principalmente en la fabricación de espuma de poliestireno expandido. Hay tres tipos principales de agentes de expansión en uso en la fabricación de polímero, todas las cuales dejan residuos en el polímero fabricado (Crompton, 2007)
  - Hidrocarburos alifáticos (C4 a C7) se disuelven en gránulos de poliestireno que son después tratados con vapor de agua para expandir los gránulos en una forma celular. Hasta 0,5% residual hidrocarburo puede permanecer en el polímero expandido durante un período de varios meses.
  - Las mezclas de carbonato de sodio o bicarbonato y ácido cítrico, se mezclan en el polímero y por calentamiento se descompone para producir dióxido de carbono para expandir el polímero y dejar residuos de citrato de sodio en el polímero
  - Compuestos de nitrógeno lábiles, tales como azo-dicarbonamida, tras el calentamiento, liberan nitrógeno para producir una estructura celular y dejando los posibles restos del compuesto azo en el polímero.

- Compuestos que aumentan la resistencia al impacto: Estos aditivos se usan para superar la fragilidad inherente de al poliestireno. Los aditivos se incorporan en el polímero durante la fabricación. Pigmentos, agentes de nucleación, aceites de hidrocarburos, ceras y cauchos se utilizan todos como un medio de mejorar la resistencia al impacto de estos polímeros (Crompton, 2007).

- Plastificantes: son sustancias orgánicas de baja volatilidad que se disuelven en los polímeros para mejorar su flexibilidad, extensibilidad y mejorar su proceso de producción, disminuyendo las atracciones entre las cadenas poliméricas, permitiendo que se deslicen unas sobre otras, dando un material más flexible (Wade, 2004). La mayoría de plastificantes son ésteres del ácido ftálico, adípico, fosfórico y de ácidos grasos. Para aplicaciones de alimentos se usan generalmente epóxidos de aceites vegetales y su toxicidad es debida a la presencia de óxido de etileno residual.

- Lubricantes: lubricantes externos se utilizan para reducir la adhesión entre pilas de artículos moldeados o para reducir la fricción entre las partes móviles. El estearato de calcio en concentraciones de 0,05 a 1,0%. Otros aditivos como plastificantes y agentes antiestáticos también tienen propiedades lubricantes. En esta categoría se incluye la adición de aceite mineral hasta un 10% (para impartir flexibilidad en el producto durante la fabricación de poliestireno de alto impacto por el copolimerización de estireno y cauchos sintéticos. (Crompton, 2007)

2.1.5 Toxicidad de empaques de poliestireno

En esta sección se trataran los riesgos toxicológicos de los empaques de poliestireno, lo que lleva directamente al riesgo por ingestión de sustancias que migran desde los empaques hacia los alimentos.

Los monómeros utilizados en la síntesis de muchos de los polímeros, incluyendo el poliestireno, son compuestos insaturados con grupos reactivos, como el estireno. Tales compuestos pueden irritar las mucosas de los ojos y de las vías respiratorias e irritar la piel. Son sospechosos de incluir lesiones químicas y efectos carcinógenos y mutagénicos (Chanda & Roy, 2008). El estireno, por ejemplo, puede contener bajas concentraciones de hidrocarburos saturados e insaturados, siendo mayoritario el etilbenceno que no se deshidrogeniza, y puede estar presente en el producto final y tener implicaciones en el uso del mismo en aplicaciones de alimentos. Es posible encontrar también compuestos tóxicos como el benceno en concentraciones muy bajas, por lo general de menos de 10 mg/kg, en el monómero de estireno, lo cual puede hacer que se presente en el polímero. En el poliestireno usado para contacto con alimentos, el contenido del monómero es generalmente limitado a 0,2% (Crompton, 2007). Otro hidrocarburo presente es el cumeno, el cual está catalogado como posible carcinogénico (National Toxicology Program - NTP, s. f.)

Como residuos de polimerización se pueden encontrar residuos de los catalizadores, que pueden detectarse por la presencia de metales en las resinas: aluminio, cromo, magnesio, titanio. Adicionalmente, en procesos de polimerización llevados a cabo por métodos de polimerización por suspensión o emulsión, se pueden presentar en los productos finales, cantidades de hasta 0,05 % de compuestos donadores de protones:

persulfato de potasio y amonio o bencilo y peróxido de laurilo y sus productos de descomposición (sulfato de potasio, carbonato amonio, urea y ácido láurico o benzoico, respectivamente), los cuales son de importancia en relación a la seguridad para la aplicación en alimentos. De igual forma, se pueden presentar residuos de compuestos presentes en el medio de reacción: agentes humectantes, detergentes, agentes de suspensión o de emulsión. (Crompton, 2007)

Desde una visión de toxicidad de empaques de poliestireno, otras moléculas presentes en PS toman importancia, y estos son oligómeros del poliestireno, particularmente dímeros y trímeros de poliestireno (SDs y STs), que son subproductos de la polimerización, y que permanecen durante el proceso de producción y aparecen en los productos finales, pudiendo migrar hacia los alimentos. Estos oligómeros son sospechosos de ser disruptores endocrinos (EDS), que significa que son capaces de alterar el sistema hormonal. Investigadores asociados al Instituto Nacional de Salud de Japón, encontraron que estas moléculas migran hacia disolventes e hicieron los análisis también en sopas y fideos instantáneos. En los análisis de migración se encontraron migraciones de los STs entre 200 y 8000 µg/g de alimento o simulante. En los mismos estudios evaluaron el riesgo biológico y concluyeron que dichos oligómeros no son disruptores endocrinos. Sin embargo, dicen que esperan hacer más estudios al respecto (Scheirs & Priddy, 2003).

El proceso de producción de los empaques de poliestireno también puede generar compuestos de importancia para la seguridad pública. Uno de estos compuestos es el óxido de estireno que se forma por oxidación del estireno presente en las resinas de PS, por procesos de extrusión y de termoformado. El epóxido del estireno está considerado como posible carcinogénico en humanos («National Toxicology Program - NTP», s. f.). Estudios, han demostrado que el compuesto se forma durante los procesos de producción, pues se encuentra presente en los empaques finales y no en las resinas de partida.(Philo, Fordham, Damant, & Castle, 1997).

Plastificantes como algunos ésteres de ftalatos pueden producir atrofia testicular en altas dosis en roedores maduros. Las dosis masivas han demostrado producir tumores en ratas y ratones. Plastificantes como el BPP (ftalato de bencilbutilo) han sido estudiados por causar reducción en el tamaño testicular. Estudios hechos sobre el DEHP (Ftalato de

bis(2-etilhexilo)), han demostrado que causa detrimento en los órganos reproductivos de los órganos de los humanos por administración oral a un nivel de 69 mg/ kg de peso corporal. En aplicaciones odontológicas, el uso del DEHP fue restringido por considerar riesgo de carcinogenicidad potencial. Sin embargo, en los últimos años, autoridades europeas y estadounidenses consideraron estos plastificantes como seguros, pues no alcanzan la migración necesaria para causar dichas enfermedades. De igual forma aseguraron que no era correcto extrapolar directamente los efectos en roedores a los humanos (Crompton, 2007) Tanto el BPP como el DEHP son autorizados por el reglamento (UE) 10/2011 teniendo restricción para uso en empaques para alimentos grasos (Comisión Europea, 2011).

2.3 Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier en el análisis de polímeros

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier en la región del infrarrojo medio es una técnica versátil que permite el análisis orgánico cualitativo de muestras simples o complejas. La técnica se basa en que las moléculas absorben parte de la radiación infrarroja incidente si la frecuencia de la radiación incidente tiene la misma energía de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula. (Hummel, 2012)

Los polímeros y sus aditivos, como sustancias orgánicas, se pueden analizar tanto por transmisión como por reflexión. Es posible en algunos casos medir cambios en el sistema por la presencia de aditivos, lo cual depende de que tan característica sea la banda del aditivo. Por supuesto, el ver estos cambios está limitado por las concentraciones bajas de los aditivos en los polímeros. En la mayoría de los casos, se opta por separar el aditivo de los polímeros para su análisis. (Hummel, 2012)

2.3.1 Espectrometría infrarroja por transmisión

La espectroscopia de transmisión es uno de los métodos más simples y populares para el análisis cuantitativo y cualitativo.

Experimentalmente, para obtener el espectro infrarrojo por transmisión de muestras poliméricas sólidas hay cuatro metodologías aplicables. La primera consiste en tomar el espectro directamente de la lámina, si y solo si, esta tiene un espesor menor a 50 µm. Si la muestra es de mayor espesor o son gránulos, se puede tomar el espectro por

transmisión calentando el polímero por encima de su temperatura de transición vítrea y haciendo láminas lo suficientemente delgadas para tomar su espectro directamente (por presión). Una tercera forma consiste en disolver el polímero en un disolvente adecuado, y poner unas gotas de la solución sobre una pastilla de KBr, que es transparente a la radiación infrarroja. En seguida, se deja evaporar el disolvente y se completa el proceso calentando el disco, para evitar que el disolvente sea una interferencia. Una última forma, es hacer las pastillas de KBr con el plástico molido finamente para lo cual se mezcla exhaustivamente 1 mg de la muestra con aproximadamente 100 mg de KBr y posteriormente se prensa. Con los polímeros elástomericos no es posible hacer la molienda a temperatura ambiente, sino que se debe hacer la molienda con hielo seco o nitrógeno líquido. Una vez hecha la molienda y la mezcla, ésta se lleva a temperatura ambiente y se prensa. (Hummel, 2012)

2.3.2 Espectrometría infrarroja por ATR y sus diferencias con la espectrometría por transmisión

Para el estudio de polímeros tiene una gran aplicación la espectrometría de reflexión en el infrarrojo medio, específicamente cuando el fenómeno de reflexión de la radicación es del tipo de reflexión total atenuada (ATR) porque ofrece una ventaja adicional a la técnica y es la mínima preparación de la muestra, lo cual hace que sea una técnica muy rápida.

El principio de la técnica es el fenómeno de reflexión en la interfase entre un medio con alto índice de refracción y uno con índice de refracción menor. La reflexión es total si el ángulo de incidencia es mayor al ángulo crítico. La radiación penetra una distancia llamada *profundidad de penetración* en el medio con menor índice de refracción, antes de ser reflejada. Normalmente tiene magnitudes entre 0,1 y 10 µm. La radiación que penetra se denomina *onda evanescente,* la cual se atenúa si el medio absorbe dicha radiación. En las múltiples reflexiones que se dan, tiene lugar fenómenos de absorción y atenuación de la radiación (Skoog , D., Holler, F., & Nieman, T., 2001)

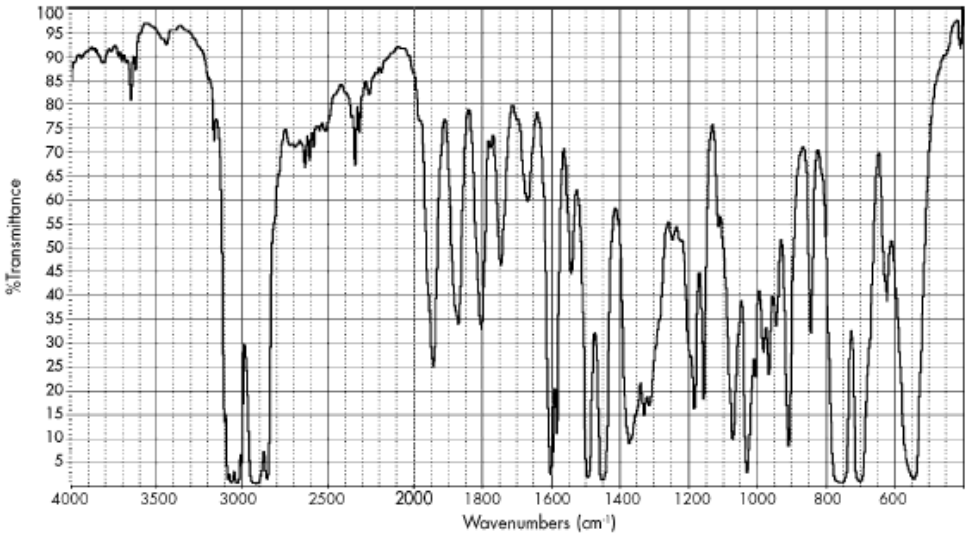
En principio, la espectrometría por ATR da la misma información que la obtenida por transmisión y los espectros obtenidos son similares. Sin embargo, se pueden citar ciertas diferencias, las cuales se presentan en la tabla No. 4.

Para mostrar las diferencias en los espectros, se presentan espectros infrarrojos de poliestireno de alto impacto, tomados por transmisión y por ATR en la figura 2-3 y 2-4 respectivamente (Forrest, Davies, & Davies, 2007)

Espectroscopia infrarroja por transmisión	**Espectroscopia infrarroja por reflexión total atenuada**
Espectros con Intensidades mayores de las bandas a longitudes de onda corta.	Espectros con Intensidades menores de las bandas a longitudes de onda corta, intensidades relativas diferentes
Espectros con absorbancias dependientes de la dimensión del camino óptico	Espectros con absorbancias independientes del espesor de película
Las señales pueden variar linealmente con la concentración	Las señales no varían linealmente con la concentración
Perdida de muestra en el ensayo	Conservación de la muestra en el ensayo
Requiere preparación de las muestras sólidas	No requiere preparación de las muestras
La radicación interactúa con toda la muestra	La radicación interactúa solo con la superficie de la muestra

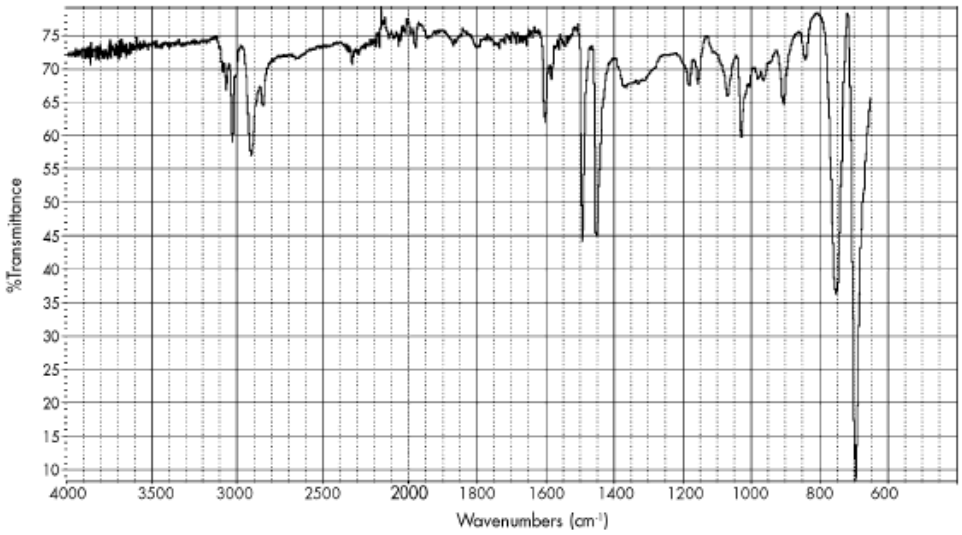
Tabla No. 4 Diferencias entre la espectroscopia infrarroja por transmisión y por reflexión total atenuada.

Figura 2- 3 Espectro de transmisión de una lámina de poliestireno (HIPS) presionada a 130 °C: HH101 BP CHEMICALS.



wavenumbers= número de onda y %transmitance= % transmitancia

Figura 2- 4Espectro por ATR de una lámina de poliestireno (HIPS): HM101 BP CHEMICALS.



wavenumbers= número de onda y %transmitance= % transmitancia

2.4. Aplicación de métodos quimiométricos a la espectroscopia infrarroja

2.4.1 Pretratamiento de espectros

Antes de la aplicación de los métodos de análisis multivariado, es necesario e importante aplicar dichos métodos a los datos adecuados. Cuando estos datos son de origen espectroscópico, se deben hacer pretratamientos que buscan reducir la variabilidad de los datos que no está relacionada con el analito. Los procesamientos son algoritmos que se aplican a los datos buscando mejorarlos sin eliminar la información relevante obtenida.

Los pretratamientos más comunes aplicados a espectros se citan a continuación:

- Suavización: Se aplica con el objetivo de reducir el ruido aleatorio y por tanto elimina picos muy estrechos. El método más aplicado en química es el método de SAVITZKY–GOLAY.(Varmuza & Filzmoser, 2016)

- Corrección de línea base: Se aplica con el objetivo de eliminar variabilidad sistemática de los espectros. Dos métodos se corrección de línea base son utilizados: 1° consiste en aproximar la línea base a una función polinómica, que se resta posteriormente al espectro para así obtener el espectro corregido y 2° cosiste en calcular la primera y segunda deriva del espectro para eliminar desplazamientos de la línea base

2.4.2 Análisis por componentes principales

En quimiometría, el paso inicial es la exploración de los datos, es decir, dar una mirada conjunta a los datos para encontrar fenómenos interesantes (Geladi, 2003). Una excelente técnica es el Análisis de Componentes Principales (PCA). Esta técnica multivariable tiene como objetivos (Díaz, L., 2002):

- Generar nuevas variables que expresen la información contenida en un conjunto de datos

- Reducir la dimensionalidad de los datos.

- Eliminar las variables (si es posible) que aporten poca información al estudio del problema

- Facilitar la interpretación de la información contenida en los datos

Todos estos se logran si está presente la correlación entre las variables.

La idea del PCA es encontrar componentes principales Z_i, Z_2, Z_3, etc., que sean combinaciones lineales de las variables originales X_1, X_2, X_3, etc., que describen cada muestra.

$$Z_1= A_{11}X_1+ A_{12}X_2 + A_{13}X_3 +\ldots+ A_{1n}X_n$$

$$Z_2= A_{21}X_1+ A_{22}X_2 + A_{23}X_3 +\ldots+ A_{2n}X_n$$

$$Z_n= A_{n1}X_1+ A_{n2}X_2 + A_{n3}X_3 +\ldots+ A_{nn}X_n$$

Los componentes principales se eligen de manera tal que el primer componente recoja la mayor parte de la variación del conjunto de datos, el segundo componente la segunda mayor variación del conjunto de datos, así sucesivamente. (Miller, J., Miller, J., 2002)

Desde una visión matricial, el PCA proporciona una aproximación a la matriz de respuesta como un producto de dos matrices: la matriz de *scores* (matriz de posición o valores de cada muestra en el nuevo sistema) y la matriz de *loadings* (matriz de carga o peso de cada variable). La matriz de *scores* captura las relaciones entre los objetos (muestras) y la matriz de *loadings* retiene la relación existente entre las variables. El PCA arroja graficas de los valores *scores* y *loadings* de cada PC, correspondientes a las muestras y a las variables, respectivamente, las cuales son la herramienta para visualizar e interpretar las correlaciones entre las variables. (Geladi, 2003)

El PCA es en primer lugar un método matemático para la reducción de datos y no supone que los datos tengan ninguna distribución concreta. Sin embargo, se observa que al reducir la dimensionalidad de los datos por PCA, se puede, revelar conglomerados.

2.4.3 Análisis de conglomerados o análisis cluster

Este método tiene como objetivo explícito la búsqueda de grupos. Es un método para dividir un grupo de objetos en una serie de clase de manera tal que los objetos similares se agrupen en una misma clase, buscando objetos que se encuentren próximos en el espacio de las variables. La distancia d, entre dos puntos en un espacio n-dimensional se calcula por la distancia euclidiana. (Geladi, 2003)

3. Metodología y parte experimental

Para el desarrollo del trabajo experimental, primero se adquirieron las muestras provenientes del Valle del Cauca, se hicieron los ensayos de migración global utilizando como simulante Iso-octano por el método de llenado, de acuerdo a lo descrito en los apartados 1.1.3 y 2.1. Los espectros infrarrojos en modo ATR se adquirieron de las muestras antes y después del ensayo de migración. En el desarrollo del análisis multivariado se hicieron diferentes pretratamientos a los espectros IR-ATR, se realizó en PCA con diferentes variaciones (regiones del espectro, con y sin pretratamientos, etc). Se aplicó el análisis de agrupación jerárquico (HCA) realizado sobre los *scores* obtenidos del PCA y el método de coeficiente de correlación producto-momento de Pearson para encontrar la correlación entre la MG y los espectros IR-ATR.

3.1 Muestras para ensayo

Para el desarrollo del trabajo, 27 muestras fueron suministradas por una empresa colombiana productora de empaques y envases plásticos para contacto con alimentos. Las muestras recibidas fueron de diferentes tipos de poliestireno, formas, colores y de aplicaciones diferentes. De cada tipo de poliestireno se solicitaron muestras de diferentes lotes. En la tabla No.5, se presentan las muestras con su descripción.

Por otra parte, la muestra de control para el ensayo de migración global fue una muestra en polipropileno (PP), con masterbach blanco y volumen nominal de 195 mL.

Tipo de poliestireno	Codificación (a o d)*	Aplicación	Descripción
HIPS-GPPS Masterbatch blanco	HG1	Leches fermentadas	Vaso blanco, con lamina plástica exterior con la marca
HIPS-GPPS Masterbatch blanco	HG2	Leches fermentadas	Vaso blanco, con lamina plástica exterior con la marca
HIPS-GPPS Masterbatch blanco	HG3	Leches fermentadas	Vaso blanco, con lamina plástica exterior con la marca
HIPS-GPPS Masterbatch blanco	HG4	Leches fermentadas	Vaso blanco e impreso en el exterior con la marca
HIPS-GPPS Masterbatch blanco	HG5	Leches fermentadas	Vaso blanco e impreso en el exterior con la marca
HIPS TRASLUCIDO	H1	Productos de panadería- torta	Bandeja circular, traslucida
HIPS TRASLUCIDO	H2	Productos de panadería- torta	Bandeja circular, traslucida
HIPS TRASLUCIDO	H3	Productos de panadería- torta	Bandeja circular, traslucida
HIPS TRASLUCIDO	H4	Postres lácteos	Vaso traslucido
POLESTIRENO 100 % REMOLIDO	R	Todo tipo de alimentos	Vaso desechable color lila
PS STYROLUX (GPPS-BS. KR/syrolux, masterbatch antilock)	STY1	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa traslucida
PS STYROLUX (GPPS-BS. KR/syrolux, masterbatch antilock)	STY2	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa traslucida
PS STYROLUX (GPPS-BS. KR/syrolux, masterbatch antilock)	STY3	Arequípe	Tapa traslucida
PS STYROLUX GPPS-BS. KR/syrolux, masterbatch antilock-masterbatch color)	STY4	Arequípe	Tapa azul
PS STYROLUX GPPS-BS. KR/syrolux, masterbatch antilock)	STY5	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa traslucida
PS TRASLUCIDO	T1	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa azul

PS TRASLUCIDO	T2	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa naranja
PS TRASLUCIDO	T3	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa roja
PS TRASLUCIDO	T4	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa azul
PS TRASLUCIDO	T6	Cereales, galletas, chocolates	Sobre copa roja
PS ESPUMADO BLANCO (GPPS-talco-$CaCO_3$)	EB	Todo tipo de alimento	Vaso blanco de alta capacidad
PS ESPUMADO MASTERBATCH COLOR (GPPS-talco-$CaCO_3$)	EC1	Carnes frescas	Bandeja rectangular amarilla
PS ESPUMADO MASTERBATCH COLOR (GPPS-talco-$CaCO_3$)	EC2	Carnes frescas	Bandeja rectangular amarilla
PS ESPUMADO MASTERBATCH COLOR (GPPS-talco-$CaCO_3$)	EC3	Carnes frescas	Bandeja rectangular amarilla
DESCONOCIDO	MN	Yogurt	Vaso negro
DESCONOCIDO	AM	Queso	Vaso de interior blanco, impreso morado
DESCONOCIDO	AN	Queso	Vaso de interior blanco, impreso exterior naranja

*** A= antes de la migración, D=después de la migración**

Tabla No. 5 Descripción de muestras suministradas por el proveedor

3.2 Ensayo de migración global

Los ensayos de migración global se llevaron a cabo siguiendo la Norma NTC 5022:2010. “Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Plásticos” Parte 1“Elección de condiciones y métodos de ensayo para la migración global”(ICONTEC, 2010a) y Norma NTC 5022:2010. “Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Plásticos” Parte 14:“Método de ensayo para ensayos sustitutivos para la migración global en iso-octano y etanol al 95% en disolución acuosa”(ICONTEC, 2010b).

Para cada serie de ensayos, se hizo el montaje de dos blancos, tres muestras control y un número de muestras (sin replicas). Las muestras de ensayo fueron tomadas después de aleatorizar el conjunto de cada grupo de muestras suministradas por el fabricante. Todas las muestras fueron limpiadas con un paño y llenadas con 200 mL de Iso-octano al 99,9%. En los casos en que el volumen nominal era mucho menor de 200 mL, se tomaron diferentes números de unidades por muestra de ensayo para sumar los 200 mL. El ensayo de migración global de las muestras se llevó a cabo a una temperatura de 20 ± 1°C por un tiempo de 48 ± 0,5 horas en un horno marca Binder modelo KB-115-UL, previamente calibrado. Al finalizar el ensayo, se detuvo el contacto entre el simulante y las muestras, haciendo dos enjuagues de la muestra con 5 mL de iso-octano. De cada muestra se recuperó el 95% del iso-octano que estuvo en contacto con cada muestra en un rotaevaporador, el 5% restante se transfirió a cápsulas de vidrio previamente pesadas, se evaporó y se pesó el residuo de evaporación, el proceso de calentamiento y pesaje se realizó tantas veces como fue necesario para llegar una diferencia no mayor a 0,5 mg entre pesadas. Las pesadas se realizaron en una balanza analítica marca Mettler Toledo modelo AL204, resolución 0,0001 g, la cual previamente estaba calibrada y verificada en cada medición con pesas E2 marca Kern & Sohn Gnblt.

La migración global se calculó siguiendo la siguiente ecuación:

$$MG = \frac{[(m_{cr} - m_{cv}) - m_{res}]}{V_s * \frac{1\,kg}{L}} * 1000 \frac{mg}{g}$$

En donde:

MG= migración global, mg/kg

m_{cr}= masa de la cápsula con residuo de evaporación del simulante después del contacto con el artículo plástico, g

m_{cv}= masa de la cápsula vacía, g

m_{res}= masa del residuo de evaporación del blanco

V_s= volumen del simulante, L

3.2. Adquisición de espectros infrarrojos en modo ATR

Los espectros infrarrojos de la superficie interna de cada muestra, antes y después del ensayo de migración global, fueron tomados por triplicado en un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 con un módulo de ATR equipado con un cristal de reflexión de diamante. El equipo fue verificado con patrones de Poliestireno 1.5 mm trazables a los estándares NIST, el espectro de este patrón fue tomado en modo ATR y por transmisión. Los espectros de reflexión fueron registrados en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con 16 exploraciones por muestra a una resolución de 4 cm^{-1}, el aire fue tomado como background. Los espectros fueron grabados en valores de absorbancia.

3.3. Análisis quimiométrico

El procesamiento de los datos para el análisis multivariado (PCA) fue hecho utilizando el software R y RStudio (R Core Team, 2016) utilizando los paquetes “FactoMineR” (Husson, F. Josse, J.; Mazet,J., 2016), “ChemoSpec” (Hanson, Bryan A., 2016), “baseline” (Hovde Liland,K.;Mevik, G-H, s. f.).

Inicialmente se hizo un análisis preliminar del conjunto de datos para hallar las zonas de mayor variablidad de los espectros. Enseguida se realizó el PCA clásico y robusto a:

- Los espectros de todas las muestras, sin pretratamiento y con todos las variables (números de onda).

Y se realizó solo el PCA clásico a:

- Los espectros de las muestras sin *outliers* (muestras con comportamiento anómalo), con todos las variables (números de onda) y con pre tratamiento de corrección de línea base y normalización.

-Los espectros de todas las muestras sin las muestras desconocidas, sin pretratamiento y en los rangos de mayor variación.

El análisis jerárquico por grupos (HCA) se realizó sobre los valores de los *scores* del PCA realizado sobre las condiciones encontradas como adecuadas.

La correlación se realizó con los valores de los *scores* de todos los PCs que explicaban mejor el sistema con el mejor PCA encontrado. La determinación de la correlación se realizó por el método: correlación producto-momento de Pearson. Para tal fin se

extrajeron los *scores* (la matriz de *scores*) de cada PC y se compararon uno a uno con los valores de la migración global.

4. Resultados y su discusión

4.1 Resultados de la migración global

Para hacer el control de calidad sobre los ensayos de migración, se montó con cada conjunto de muestras, tres muestras control del ensayo para el método de llenado para el simulante iso-octano. Esta muestra se caracterizó y estableció previamente como muestra control, determinando su migración global en días diferentes y con tres analistas y tres replicas por ensayo, para un total de 8 ensayos. En la tabla No.6 se presentan los resultados de la migración global de la muestra control en el desarrollo del presente trabajo y de su caracterización previa:

Parámetro Estadístico	**MG (Montaje 1)**	**MG (Montaje 2)**	**MG (Montaje 3)**	**MG (Montaje 4)**	**Establecimiento muestra Control***
Promedio (mg/kg)	9,7	8,8	6,2	10,0	Rango: 9,0 a 10,4
TA (mg/kg)	<2,2	<1,1	<1,5	<2,1	<3,7
TAP (mg/kg)	20,0				
DS (mg/kg)	2,1	1,5	1,3	1,9	Rango: 1,3 y 3,4
%CV	21,7	17,0	20,6	18,6	Rango: 13,3% a 32,7%

TA=tolerancia analítica, TAP=tolerancia analítica permitida, DS=desviación estándar, %CV=coeficiente de variación

*Valores calculados sobre los resultados de los ocho ensayos

Tabla No. 6 Resultados de la migración global de la muestra control para el método de llenado con simulante iso-octano

La tabla No.6 muestra que los ensayos realizados cumplen con la tolerancia analítica permitida y por tanto son válidos según la noma NTC 5022 (ICONTEC, 2010a).

En el desarrollo del trabajo, junto con las muestras control se le realizó el ensayo de migración global a grupos de muestras, los resultados de la migración global se encuentran en la tabla No. 7.

Se puede observar que el tipo de muestra que presenta mayor migración global es el poliestireno (PS) styrolux (STY), seguido del PS expandido (E). Los demás tipos de PS presentan migraciones bajas en el siguiente orden descendente: HIPS-GPPS (HG), poliestireno HIPS (H), PS traslucido (T) y PS remolido (R). Adicionalmente, se puede observar que las muestras STY, EC3 y EC2 no cumplen con el límite de migración global, que según la normatividad colombiana es igual a 50 mg/kg (Ministerio de Salud y de la Protección Social de la República de Colombia, 2013)

Muestra	Migración global (mg/kg)	Muestra	Migración global (mg/kg)
STY1	286,8	HG1	2,0
STY2	60,2	HG3	2,8
STY3	1142,8	HG2	<1,0
STY4	890,5	HG4	<1,O
STY5	150,5	HG5	4,9
T1	2,5	H2	<1,0
T4	2,2	H1	<1,0
T3	<1,0	H3	1,0
T2	<1,0	H4	<1,0
T6	<1,0	R1	1,7
EB1	<1,0	MN	22,3
EC1	37,0	AM	11,1
EC2	80,3	AN	9,4
EC3	57,3	/	/

Tabla No. 7 Resultados de la migración global de las muestras estudiadas por el método de llenado con simulante iso-octano

La migración global, por definición, es la cantidad de masa que es transferida desde artículos plásticos hacia los simulantes de alimentos, lo cual significa que se determina la masa total de todas las sustancias no volátiles, sin especificar la sustancia. Por lo anterior, con base en los resultados mostrados en la tabla No.7, no se puede decir qué sustancias son las responsables de estos resultados más aún, teniendo en cuenta que no se conoce la formulación de las diferentes muestras. Sin embargo, si se puede asegurar que las sustancias migrantes son de naturaleza lipofílica al ser este tipo de sustancias afines con el simulador de alimento empleado en los ensayos: el iso-octano. Adicionalmente, se puede suponer que una de las sustancias migrantes es aceite mineral, dado que éste producto es ampliamente utilizado como lubricante en los procesos de producción de empaques de poliestireno.

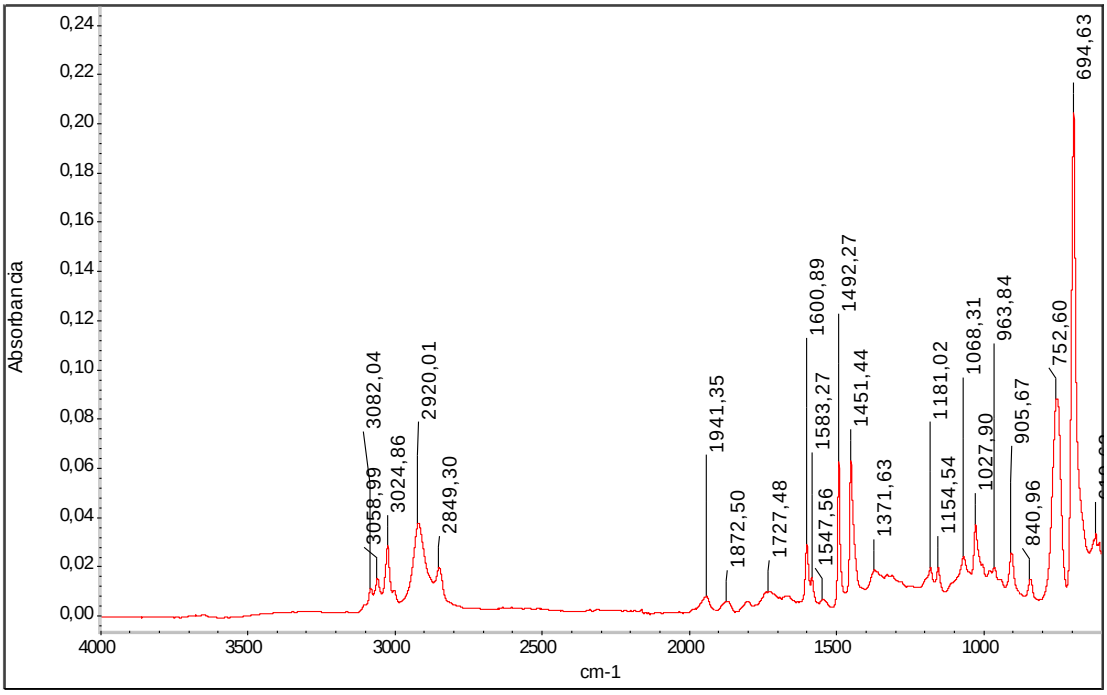
4.2. Análisis de los espectros infrarrojos en modo ATR.

4.2.1. Espectro infrarrojo del patrón de poliestireno

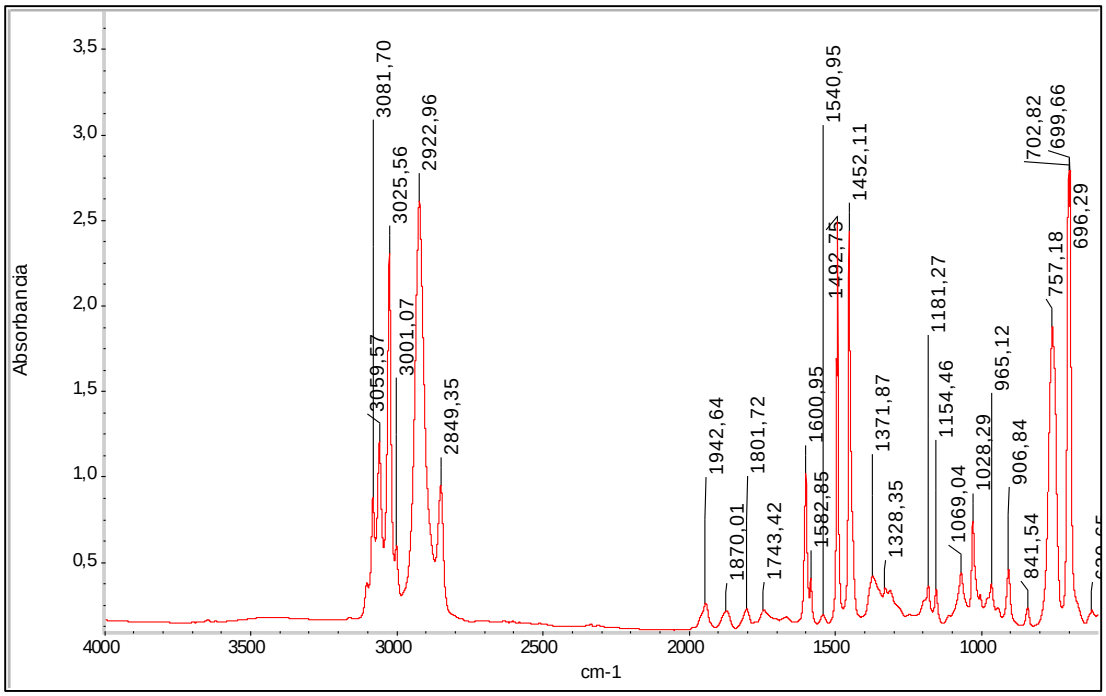
Los espectros infrarrojos en la zona del infrarrojo medio presentados como absorbancia en función del número de onda en cm^{-1} de un patrón de poliestireno de 0,38 mm tomados por transmisión y por ATR se presentan en la figura 4-1

En la figura 4.1 se observa bandas características del poliestireno (PS). En la región de 3150 a 2700 cm^{-1} se encuentra la banda a 3024 cm^{-1} dada por la tensión del enlace C-H del anillo aromático, las bandas de 2920 y 2849 cm^{-1} dada por la tensión del enlace CH (-CH_2-) de la parte alquílica del PS, se observa las bandas características de anillos aromáticos sustituidos en la región de 2000 a 1670 cm^{-1}, las bandas de tensión del enlace C-C de compuestos aromáticos que se presentan por pares en 1600 y 1583 cm^{-1} y 1492 y 1451 cm^{-1}. Por último se observa la región de monosustitución en 752 cm^{-1} (flexión fuera del plano de 5 átomos de hidrógeno adyacentes en el anillo) y 694 cm^{-1} (flexión fuera del plano del anillo aromático).(Hummel, 2012)

Figura 4-1 Espectro infrarrojo en modo ATR de un patrón de poliestireno de 0,38 mm de espesor.



4- 2 Espectro infrarrojo por transmisión del patrón de poliestireno de 0,38 mm de espesor.

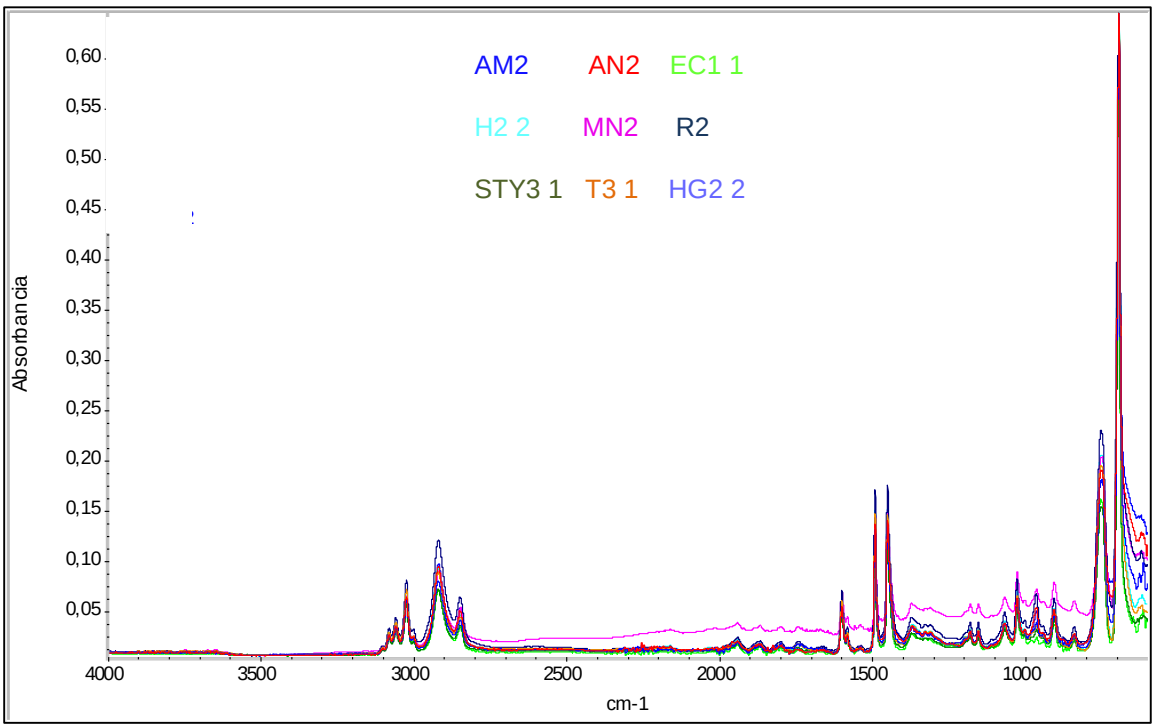


Para evaluar experimentalmente las diferencias entre los espectros de transmisión y espectros por ATR se presenta en la figura 4.2 el espectro por transmisión del mismo patrón de PS. Al comparar los dos espectros, se observa en el espectro por ATR que las bandas tienen menor intensidad y diferente intensidad relativa. De igual forma se observa que son menos agudas con respecto al espectro por transmisión y adicionalmente se observa una deriva del espectro de ATR hacia frecuencias bajas.

4.2.2. Análisis de espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras antes del ensayo de migración global

En la figura 4.3 se presentan los espectros de una réplica de cada una de las formulaciones y de las muestra desconocidas.

Figura 4- 3 Espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras de ensayo antes de la migración global.



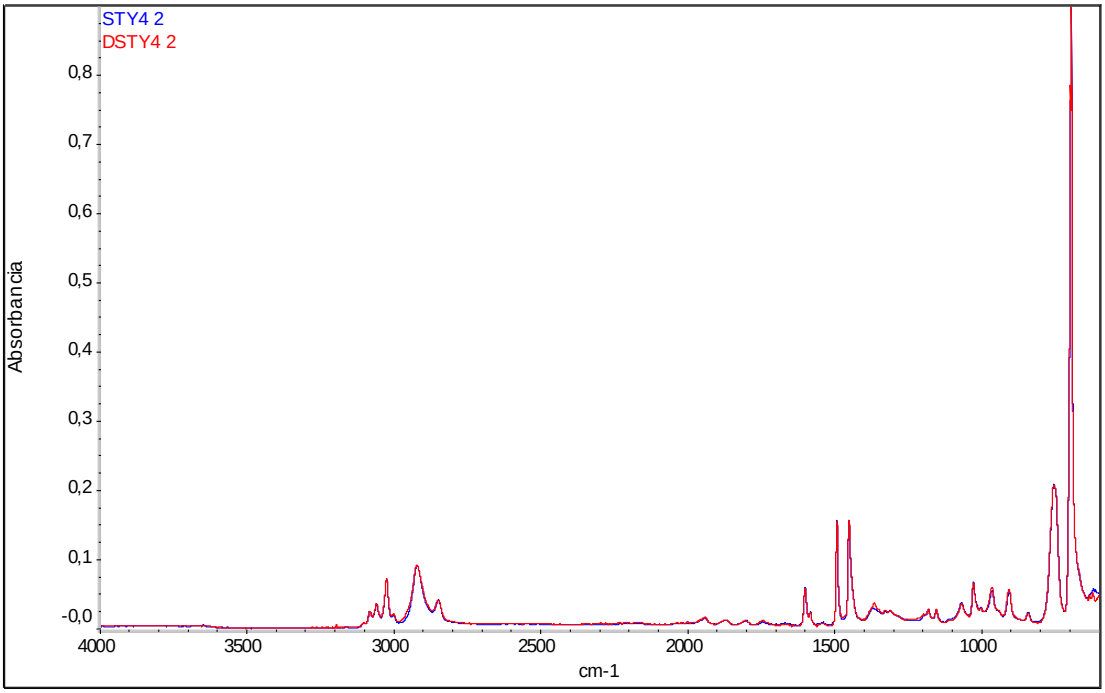
Se puede observar que todos los tipos de PS presentan las mismas bandas características del patrón de PS. Sin embargo, se pueden apreciar que la muestra MN tiene una línea base diferente a las demás muestras y a su vez baja intensidad en sus bandas esto debido a que esta muestra es de color negro lo cual hace que su reflectancia sea menor.

4.2.3. Análisis de espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras después del ensayo de migración global

A las muestras que se les determinó la migración global se les adquirió el espectro infrarrojo en modo ATR después del ensayo de migración global.

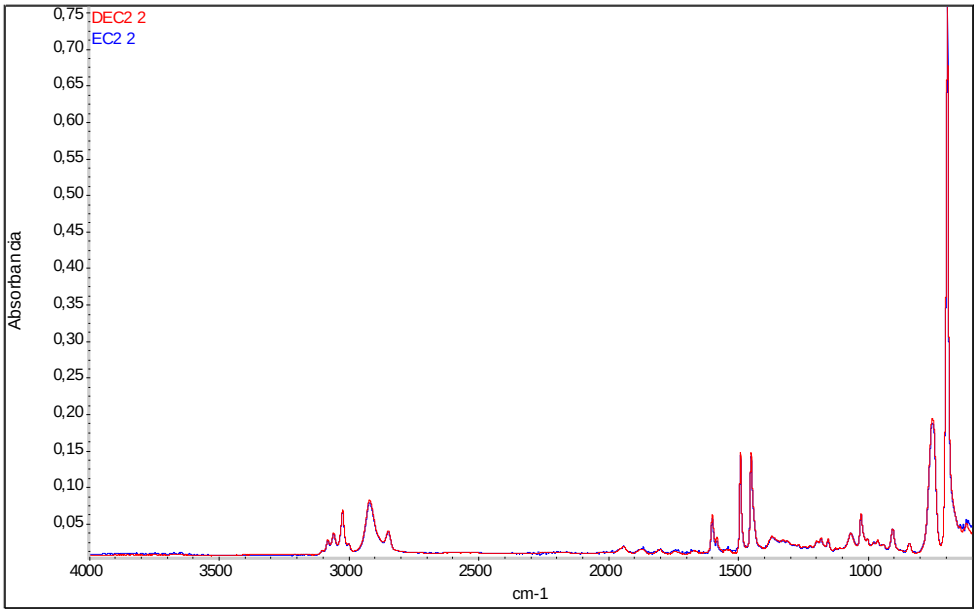
Para explorar si la superficie del polímero sufrió cambios por el ensayo de migración global, se compararon los espectros infrarrojos en modo ATR de las muestras de los tipos de poliestireno que presentaron mayor migración, antes y después del ensayo. En las figuras 4-4 y 4-5 se presentan dichas comparaciones de las muestras STY4 y EC2, respectivamente.

Figura 4- 4 Comparación de los espectros infrarrojos en modo ATR de muestra STY4 antes y después del ensayo de migración global.



DSTY4 2=espectro IR ATR después del ensayo de migración global, STY4 2 = espectro IR ATR antes del ensayo de migración global.

Figura 4- 5 Comparación de los espectros infrarrojos en modo ATR de muestra EC2 antes y después del ensayo de migración global.



DEC2 2: espectro IR ATR después del ensayo de migración global, EC2 2: espectro IR ATR antes del ensayo de migración global

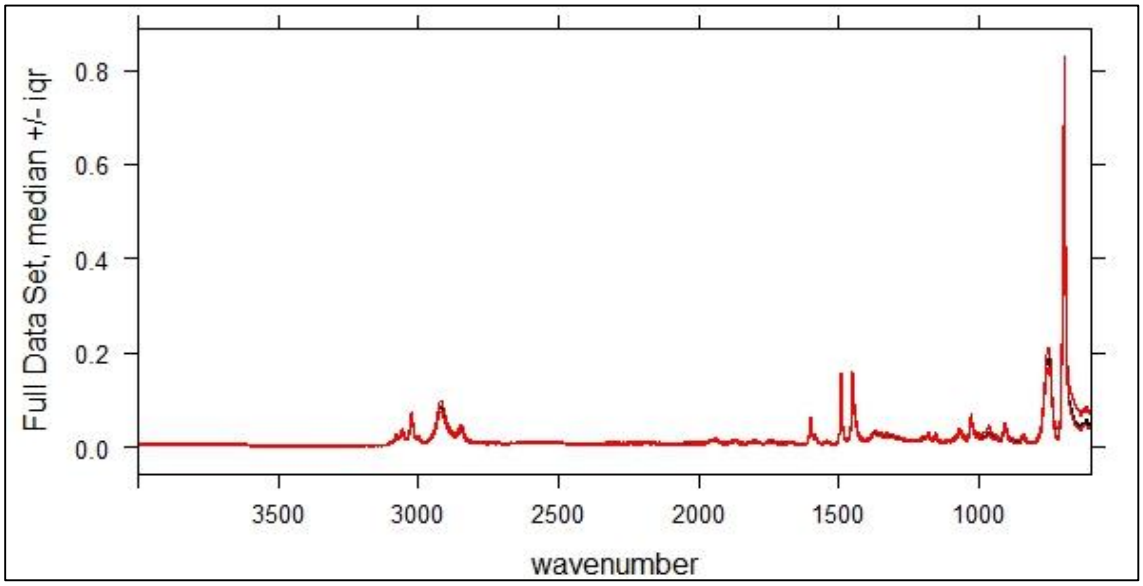
Las figuras 4-4 y 4-5, muestran que no hubo cambios en las bandas de los espectros de las muestras. Sin embargo, en la figura 4-4 se observa un cambio la intensidad de las muestras, lo cual puede indicar un cambio en la superficie de la muestra. En la figura 4-5, por otra parte no se observan cambios en las intensidades de las bandas, lo cual puede indicar que no hubo cambio en la composición de la superficie de las muestras estudiadas aun cuando las muestras tuvieron migraciones globales relativamente altas. En este caso es posible que las sustancias migrantes hayan estado en profundidades mayores a las examinadas por la técnica, que están entre 0,1 y 10 µm.

4.3. Análisis de inspección de los espectros IR-ATR previo al análisis por componentes principales

El análisis preliminar realizado al conjunto de espectros consistió en determinar el promedio de los espectros para encontrar las zonas de mayor variación. Para tal fin se utilizó la función surveySpectra y surveySpectra2 con el método *iqr*, que determina la

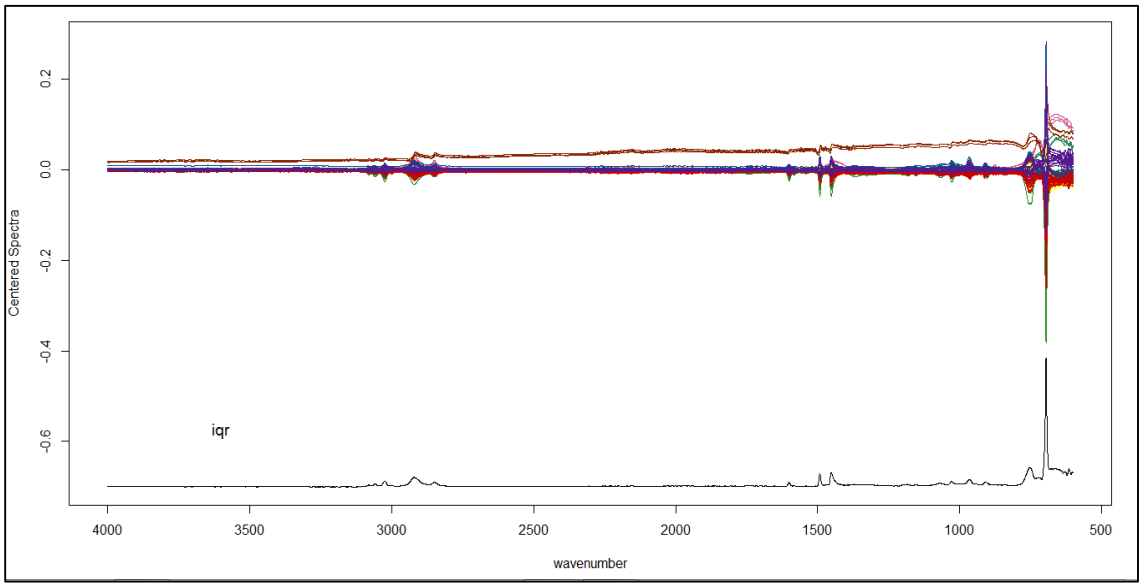
mediana de los espectros y la gráfica junto con los valores máximos y mínimos del conjunto. En la figura 4.6 y 4.7 se presentan estos resultados

Figura 4- 6 Inspección de las zonas de mayor variabilidad del conjunto de espectros IR-ATR por la función surveySpectra



wavenumber = número de onda (cm^{-1}) y full data set, median +/- iqr= media más o menos los valores máximos y mínimos del conjunto de espectros IR ATR

Figura 4- 7 Inspección de las zonas de mayor variabilidad del conjunto de espectros IR-ATR por la función surveySpectra2



wavenumber = número de onda (cm^{-1}), centered espectra = espectros centrados del conjunto de espectros IR ATR

Las figuras muestran que la mayor variación, es decir, la mayor diferencia entre la mediana y los límites se encuentran en las regiones de 3150 a 2700, 1637 a 1400 y de 800 a 600 cm^{-1}, razón por la cual éstas serán las zonas que se estudiarán individualmente en el análisis por componentes principales.

4.4 Análisis por componentes principales (PCA) de los espectros IR-ATR de las muestras antes del ensayo de migración global

El PCA se hizo por dos algoritmos diferentes: PCA clásico y PCA robusto. El primero toma todos los datos para calcular los *scores* y los *loadings*. Por su parte, el PCA robusto puede ponderar algunos muestras, lo cual puede hacer que se ignoren o no se les de peso a algunos de los datos. Éste último se aplica para matrices que presentan poca variabilidad.

Otro aspecto fijado fue el método de escalado. En el análisis, no se escalonaron los datos debido a su naturaleza (datos espectrales en el infrarrojo), ya que todas las variables y sus respuestas tienen las mismas unidades y están relacionadas entre sí, lo cual implica que las bandas más intensas deben contribuir más a los resultados finales. Por la misma razón, no se trabajó datos escalonados, pues en ese caso señales menos intensas, que podrían estar al nivel del ruido, podrían dar la misma contribución a los resultados finales que las bandas intensas, lo cual no es correcto para el conjunto de datos obtenido.

Por último, los PCAs se realizaron con espectros centrados, lo que consiste en restar el espectro medio a cada uno de los espectros, esto permite resaltar las diferencias entre espectros.

4.4.1. Análisis por componentes principales de todos los espectros IR-ATR en el rango de 4000 a 600 cm^{-1}

Para el análisis de componentes principales (PCA) se trabajó con una matriz de 81 X 7053, 81 filas (muestras) por 7053 columnas (variables), para un total de 571.293 elementos.

El primer paso en el análisis fue realizar el PCA y hacer una revisión del comportamiento de los *scores* de los componentes principales 1 y 2 (PC1 y PC2) tanto para el PCA clásico como para el PCA robusto. En la figura 4-8 y 4-9 se presenta dicho comportamiento.

Figura 4- 8 *Scores* del PCA clásico en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} con el PC1 Vs. PC2.

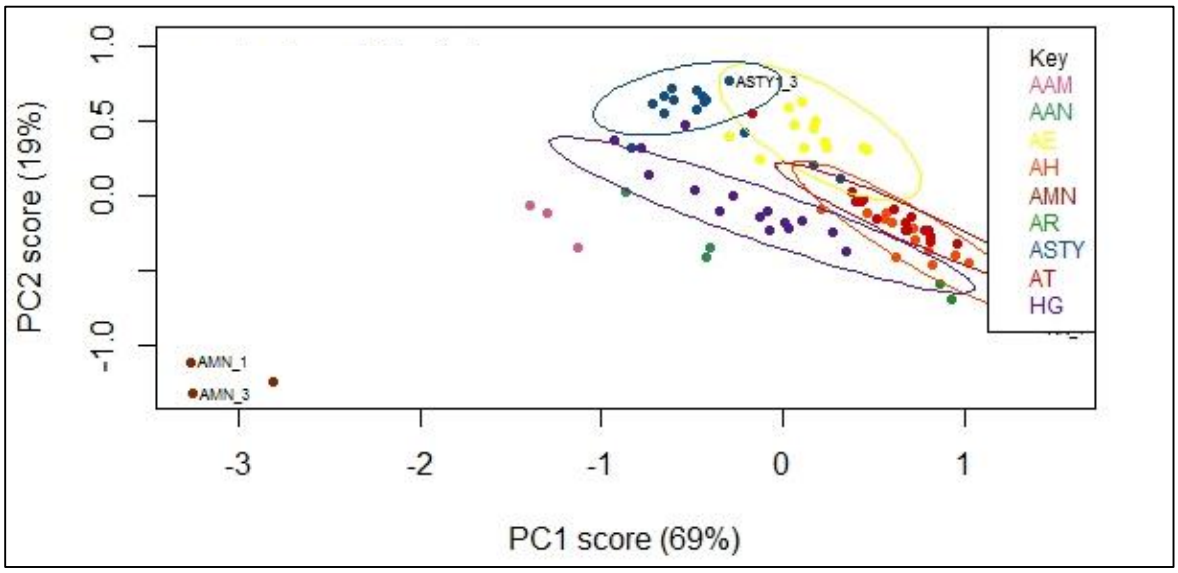
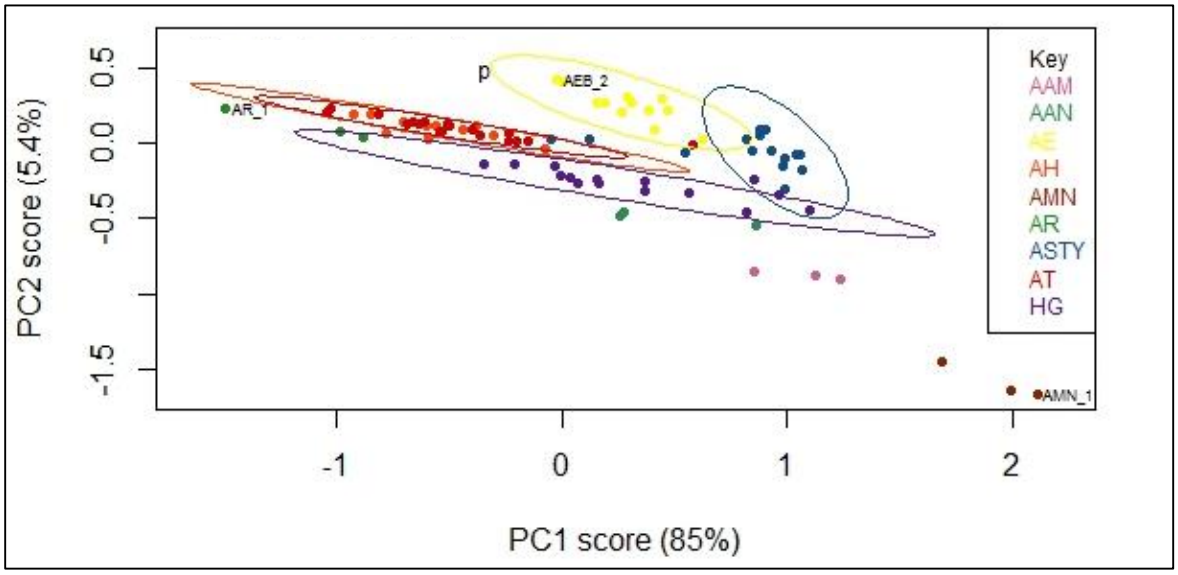


Figura 4- 9 : *Scores* del PCA robusto en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} con el PC1 Vs. PC2.



De acuerdo a las figuras 4-8 y 4-9 se concluyó que era necesario hacer un diagnóstico de *outliers*, muestras con un perfil espectral muy diferente al conjunto, debido a que la presencia de los *scores* de ciertas muestras parecían influenciar el comportamiento general del PCA y posiblemente no dejaba observar tendencias claras.

- Determinación de *outliers* del PCA clásico y robusto.

Se le realizó un diagnóstico a los resultados del PCA clásico y PCA robusto hecho sobre todo el conjunto de muestras para determinar si existen *outliers* con la función *pcaDiag* tanto al PCA clásico como al PCA robusto. La determinación se realizó por el método de la medida de distancia entre scores del PC1 y PC2. Los resultados se muestran en la figura 4-10 y 4-11.

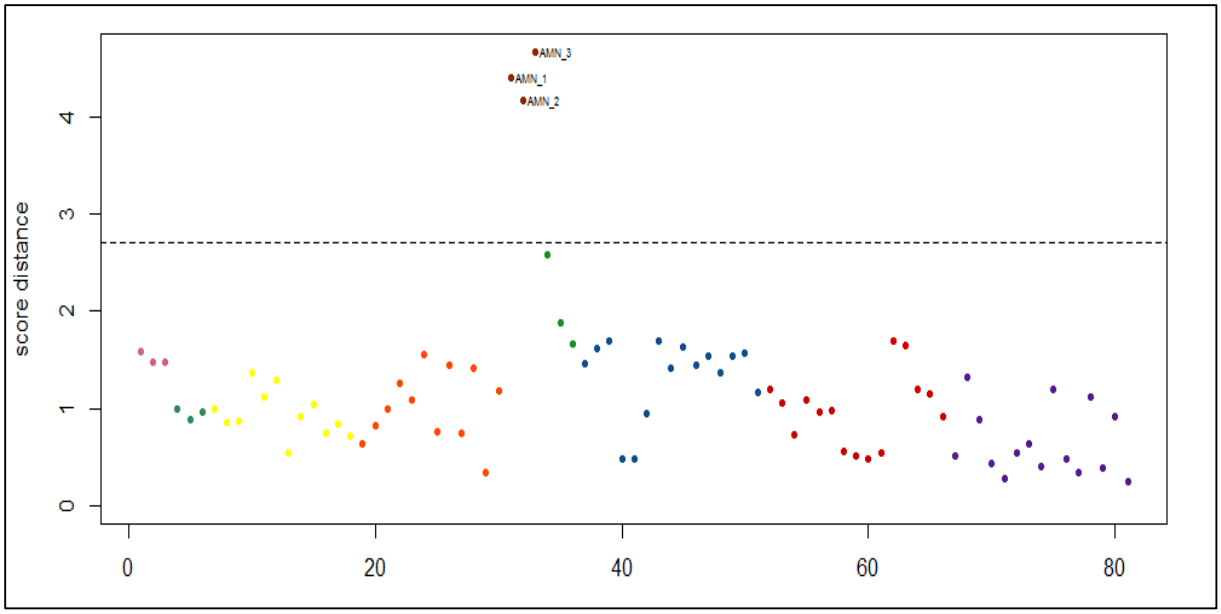
En un primer diagnóstico, se determinó como *outliers* los espectros de la muestra MN, en el segundo los espectros de la muestra AM y en el último, los espectros de la muestra AN. Después de cada diagnóstico se recalculó el PCA eliminando dichos espectros hasta que no se encontraron mas *outliers*.

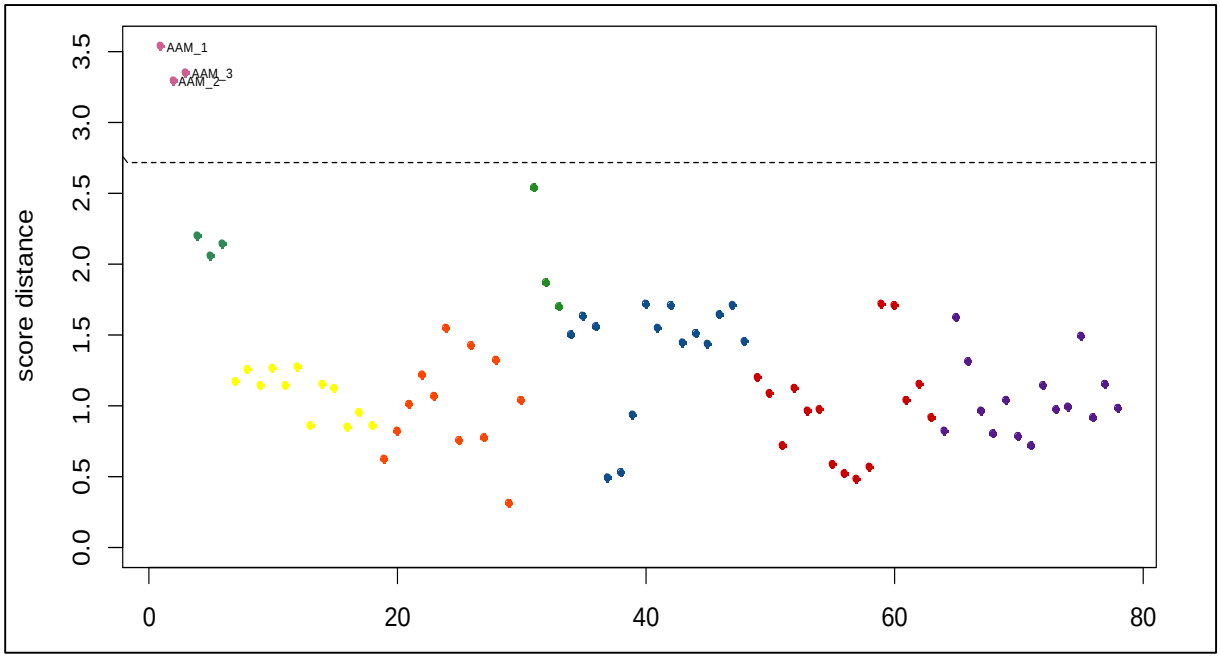
Las muestras que fueron catalogadas como *outliers* fueron las tres muestras desconocidas que proporcionó el fabricante sin especificar el tipo de poliestireno. La muestra MN, como se dijo con anterioridad, es de color negro, las otras dos muestras hicieron parte de un desarrollo novedoso del proveedor, por lo cual se esperaba que se comportaran diferente al conjunto de muestras.

En el PCA robusto se realizó el mismo proceso y se obtuvieron como *outliers* las muestras MN y AM. Esta determinación coincide parcialmente con los determinados en el PCA clásico, lo cual se explica por el algoritmo del PCA robusto, el cual puede darles poco peso a algunos datos en el cálculo y de esta manera afecta la determinación de *outliers*

Las muestras determinadas como *outliers* fueron eliminadas del conjunto de datos, por tanto para los siguientes estudios se entenderá que fueron realizados sin las muestras AMN, AAN y AAM.

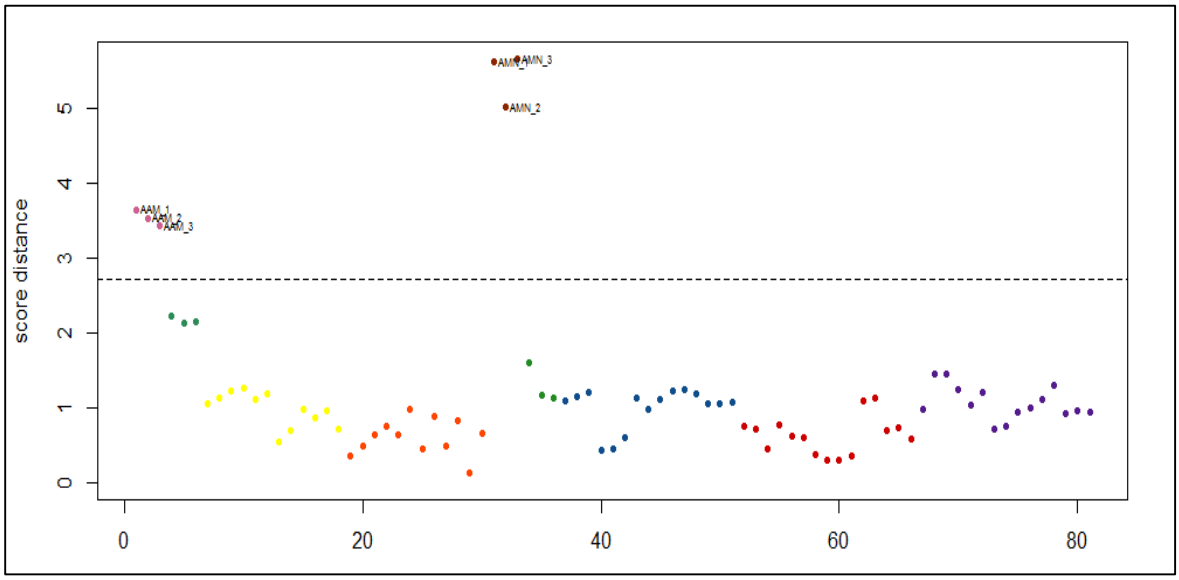
Figura 4- 10 Determinación de *outliers* por el método de determinación de la distancia entre *scores* en el PCA clásico de los espectros en el rango de 4000 a 600 cm^{-1}de todas muestras de ensayo





score distance =distancia entre scores

Figura 4- 11 Determinación de *outliers* por el método de determinación de la distancia entre *scores* en el PCA robusto de los espectros en el rango de 4000 a 600 cm^{-1}de todas las muestras de ensayo



score distance =distancia entre scores

- Determinación del número de componentes principales necesarios para explicar el sistema.

El paso siguiente consistió en determinar el número de componentes principales (PCs) necesarios para explicar el conjunto de datos. Para el PCA clásico se requieren 2PCs: PC1 retiene el 82% de la varianza explicada y el PC2 el 13%, lo cual suma el 95% de la varianza del sistema. Por otra parte, el PCA robusto requiere tres PCs: el PC1 tiene el 72%, el PC2 el 18% y el PC3 el 6% de la varianza, lo cual suma el 96% de la varianza explicada del sistema.

- Análisis del comportamiento de los *scores* en el PCA clásico y PCA robusto

El comportamiento de las muestras frente a sus valores de *scores*, obtenido después de realizar el PCA se presentan en las figuras 4-12 y 4-13 para el PCA clásico y robusto, respectivamente. Dichos gráficos muestran la distribución de las muestras con respecto a cada componente principal (PC1, PC2 y PC3)

La figura 4-12 muestra que los valores de los *scores* del PC1 y PC2 del PCA clásico, son capaces de diferenciar o de conglomerar las muestras de los tipos de PS espumado

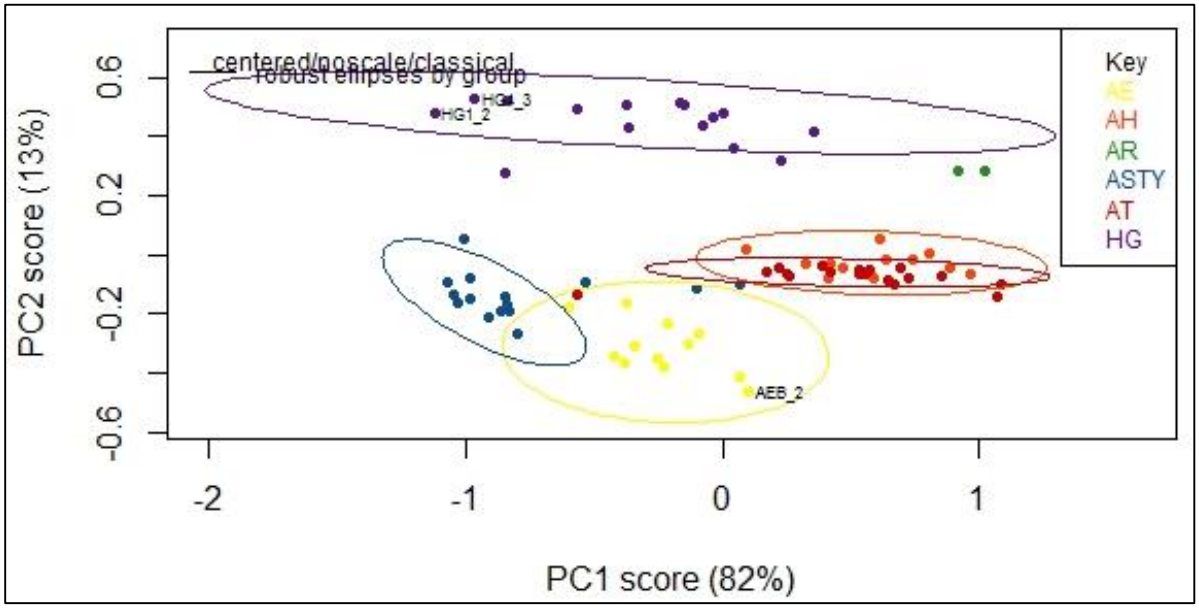
(AE), PS styrolux (ASTY) y PS HIPS-GPPS (AHG). No muestra una agrupación definida para el PS remolido (AR) por la cantidad reducida de muestras, sin embargo, se observa que tiende a agruparse cerca al grupo AHG. Por último, la figura muestra agrupadas las muestras HIPS traslucido (AH) y PS traslucido (AT).

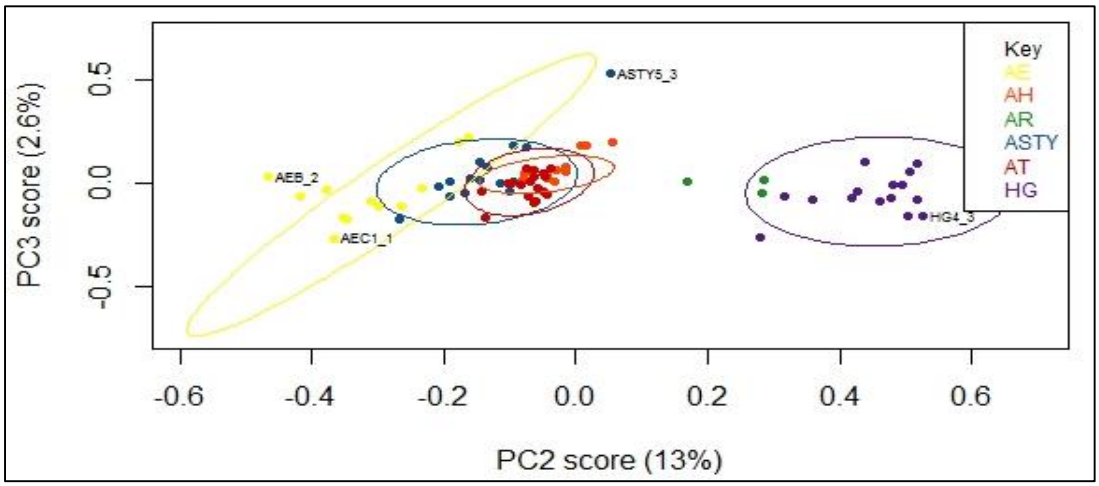
Respecto a los *scores* del PC1, se puede decir que es capaz de diferenciar entre las muestras AE y las muestras AH y AT, muestras AH y AT de las muestras ASTY y de una manera no tan concluyente las muestras AE y ASTY. A lo largo de los valores de *scores* del PC1 no se puede diferenciar el grupo de muestras AHG de los demás grupos

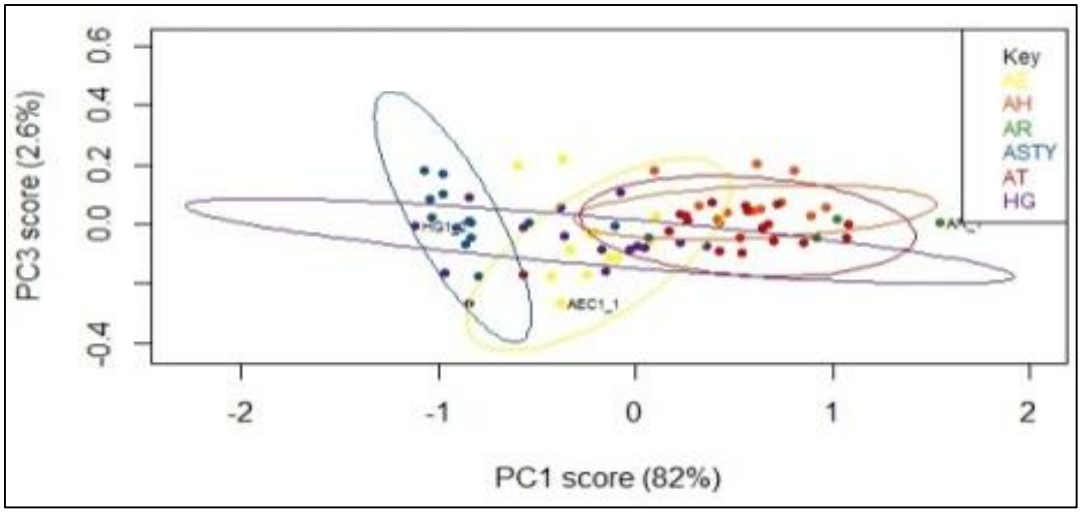
Por otra parte, los valores de los *scores* del PC2 solo pueden diferenciar las muestras AHG del todas las otras muestras.

De otro lado, los scores del PC3 explican el 2,3% de la varianza del sistema y no aporta mayor información del sistema pues la mayoría de las muestras tienen los valores de sus *scores* en el mismo rango y alrededor de cero.

Figura 4- 12 *Scores* del PCA clásico en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} con el PC1 Vs. PC2, PC2 Vs. PC3 y PC1 Vs. PC3

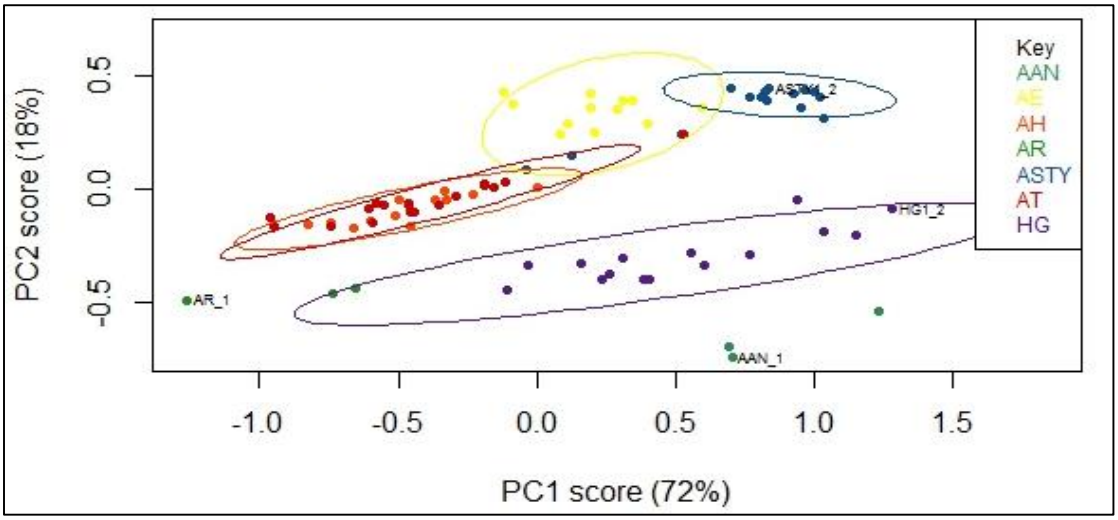


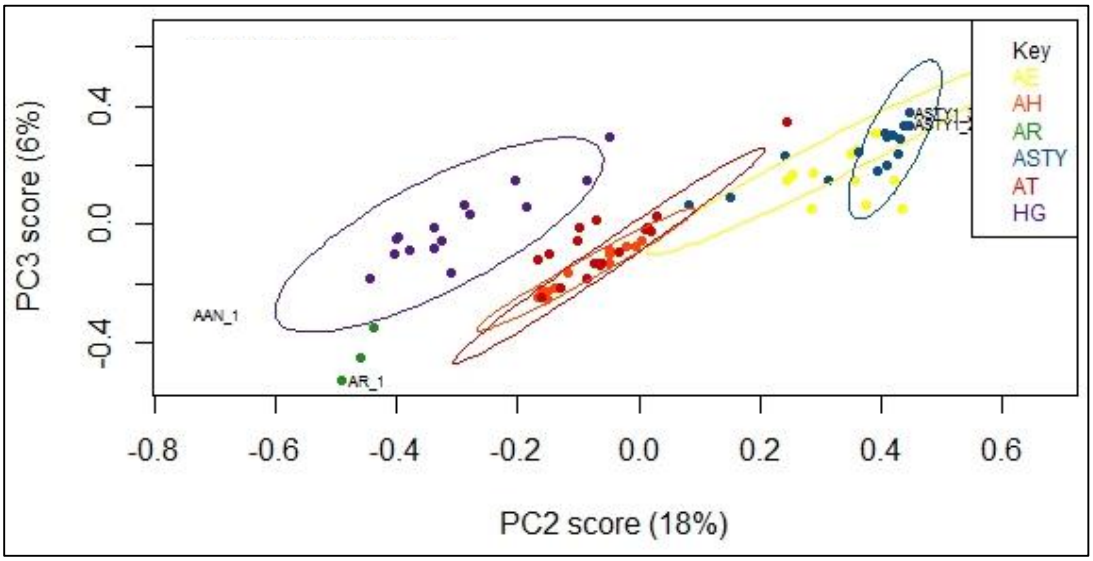




Respecto a los valores de los *scores* del PCA robusto se puede ver que los *scores* del PC1 y PC2 solo explican el 90% de la variabilidad del sistema, razón por la cual requiere la información del PC3 para describir el sistema. En términos generales se observa un comportamiento similar al PCA clásico, con la diferencia de que el PCA clásico necesita 2 PCs para explicar el sistema, mientras que el PCA robusto requiere 3 PCs para lograr el mismo objetivo. Otra diferencia, es que en el PCA robusto los signos de los *scores* son contrarios a los del PCA clásico. Una última diferencia, es que al retener mayor información el PC3 del PCA robusto, éste permite ver los valores de los scores menos centrados en cero y da una ligera conglomeración de los scores de las muestras ASTY.

Figura 4- 13 *Scores* del PCA robusto en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} del PC1Vs.PC2 y del PC2 Vs. PC3



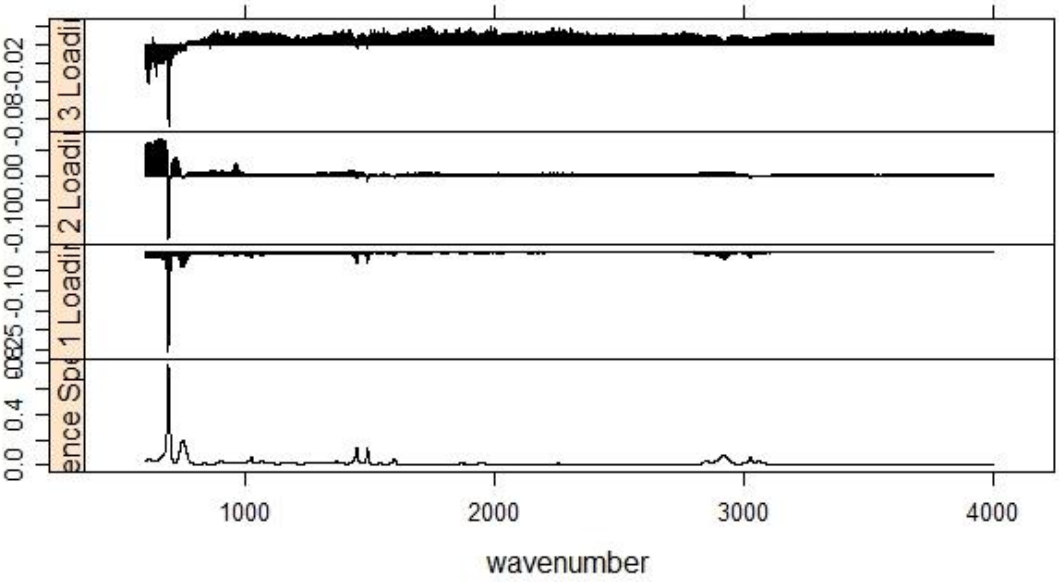


- Análisis del comportamiento de los valores de los *loadings* del PCA clásico y PCA robusto y su relación con los valores de los *scores*.

  Para el análisis del comportamiento de las variables en el PCA, se debe analizar los *loadings*, que dan información sobre el peso o carga que tiene cada variable sobre los componentes principales del PCA.

Para esto se presenta la figura 4-14, que muestra el comportamiento de los *loadings* (relacionados con las frecuencias) frente a los componentes principales.

Figura 4- 14 Gráfica de *loadings* del PCA clásico con el PC1, PC2 y PC3



La gráfica de *loadings* del PCA clásico, figura 4-14, muestra que los valores negativos del PC1 están influenciados por el comportamiento de las muestras en 694 cm^{-1}. En el PC2, se observa que los valores positivos están afectados por las variables menores a 694 cm^{-1} y mayores a 694 cm^{-1} y sus valores negativos están afectados por la variable 694 cm^{-1}. El PC3, como se esperaba, está afectado por el ruido a lo largo de todo el espectro (de todas las variables).

Sobreponiendo esta información a la información arrojada por el comportamiento de los *scores*, se puede interpretar que las muestras ASTY y AE están relacionadas positivamente con la variable de 694 cm^{-1}.

El comportamiento de los *loadings* del PCA robusto frente a los componentes principales, no se muestra, pues arroja la misma información del PCA clásico, pero con signo contrario.

En términos generales se puede observar que el PCA robusto no aporta mayor información a la arrojada por el PCA clásico. Esto significa que las muestras presentan suficientes diferencias para que el método de PCA clásico sea el método adecuado para el sistema trabajado.

Por lo anterior y basados sobre la comparación del comportamiento de los *scores* y de los *loadings* del PCA clásico y PCA robusto, se decidió realizar solo el PCA clásico a los tratamientos siguientes.

Posteriormente, en estas condiciones se evaluó el efecto del pretratamiento de los datos, en cuanto a corrección de línea base y normalización. Debido a que los espectros crudos no presentaban ruido, el pretratamiento no mejoró los resultados alcanzados en este punto.

4.4.2. Análisis por componentes principales de los espectros IR-ATR: efecto del estudio por zonas espectrales en los rangos de 3150 a 2700 cm^{-1} y de 1624 a 1400 cm^{-1}

A partir de los resultados obtenidos en todo el rango de frecuencias de los espectros IR-ATR, en donde los mejores resultados se encontraron descartando *outliers*, aplicando el algoritmo de PCA clásico y sin pretratamiento de los espectros, se procedió a realizar los PCA por zonas espectrales definidas en el análisis de los espectros IR-ATR: de 3150 a 2700 cm^{-1}, de 1624 a 1400 cm^{-1} y de 800 a 600 cm^{-1}, esto con el fin de evaluar si éstas zonas aportan variabilidad al sistema. En la presente sección se presentarán los resultados de las dos primeras zonas. El comportamiento de los *scores* se presenta en las figuras 4-15 y 4-16.

Los resultados muestran de manera general, que en estas zonas la mayoría de las muestras se agrupan porque presentan baja variabilidad lo que indica que estas variables no aportan información relevante al sistema.

Figura 4- 15 *Scores* del PCA clásico de los espectros en el rango de 3150 a 2700 cm-^{1} PC1 Vs. PC2

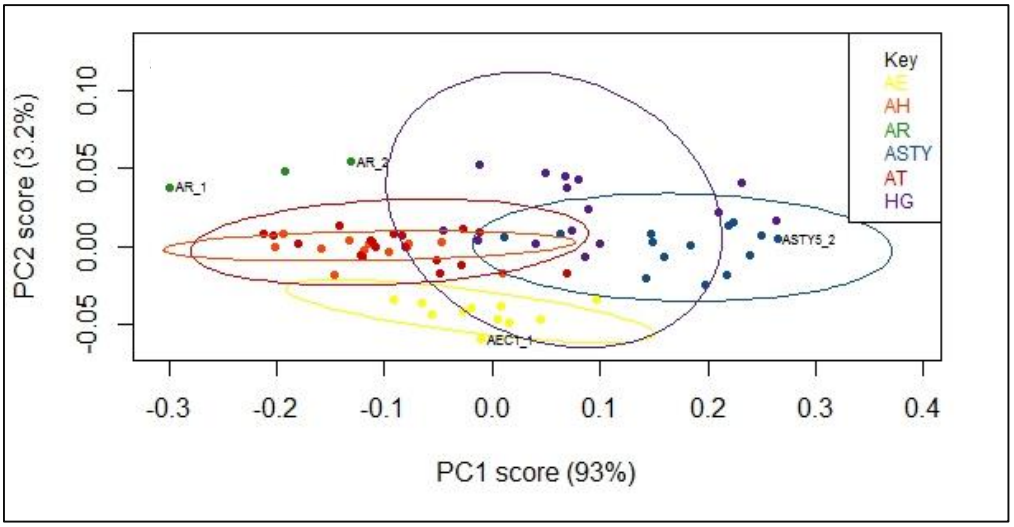
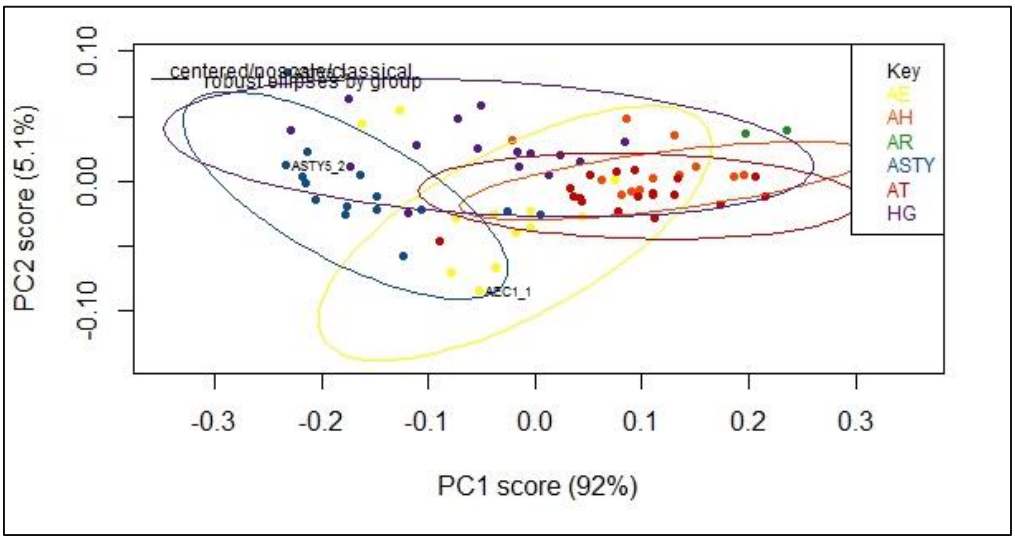


Figura 4- 16 *Scores* del PCA clásico de los espectros en el rango de 1624 a 1400 cm^{-1}



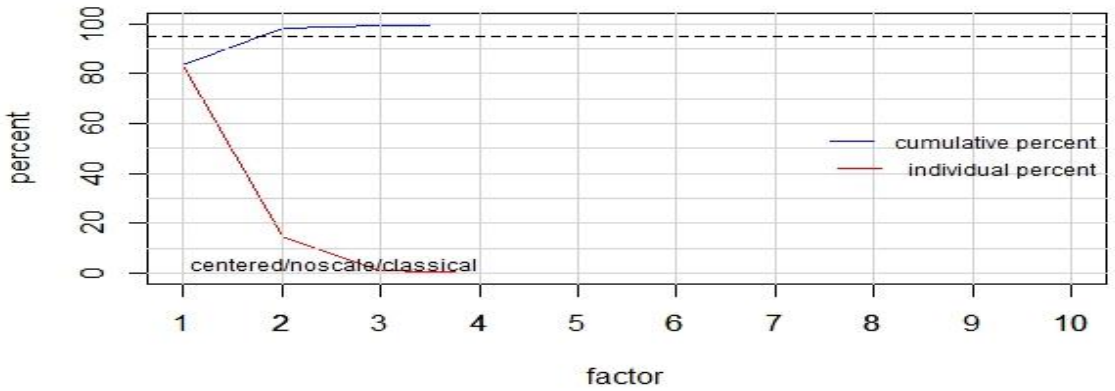
4.4.3. Análisis por componentes principales de los espectros IR-ATR: efecto del estudio por zonas espectrales en el rango de 800 a 600 cm^{-1}

En el estudio de la zona espectral de 800 a 600 cm^{-1} se trabajó una matriz de 72 x 415, 72 filas (muestras) por 415 columnas (variables), para un total de 29880 elementos

- Determinación del número de componentes principales necesarios para explicar el sistema.

El PCA mostró que el sistema queda descrito con el PC1 y PC2, que suman 98% de la varianza explicada y el PC3 retiene el 1,3% de la varianza lo cual se muestra en la figura 4-17

Figura 4- 17 Determinación del número de componentes principales necesarios para explicar el sistema en el rango de 800 a 600 cm^{-1}

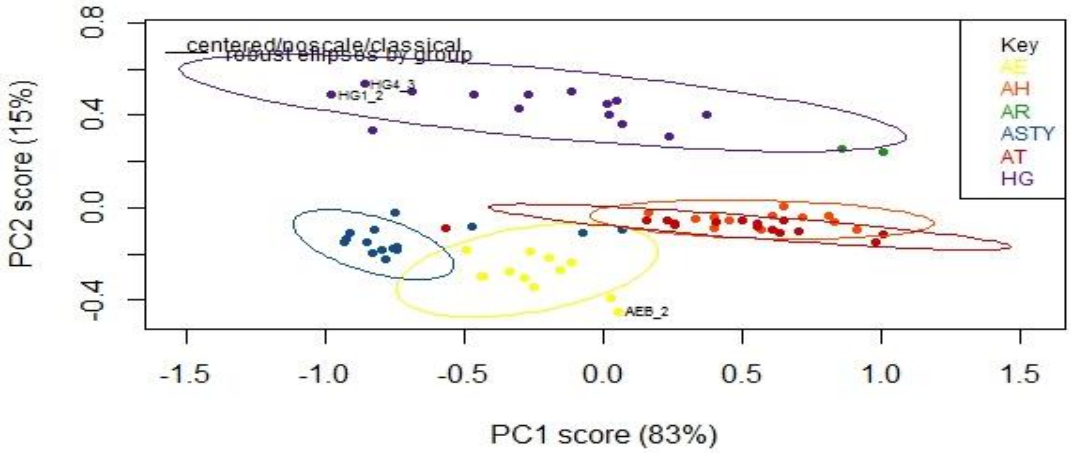


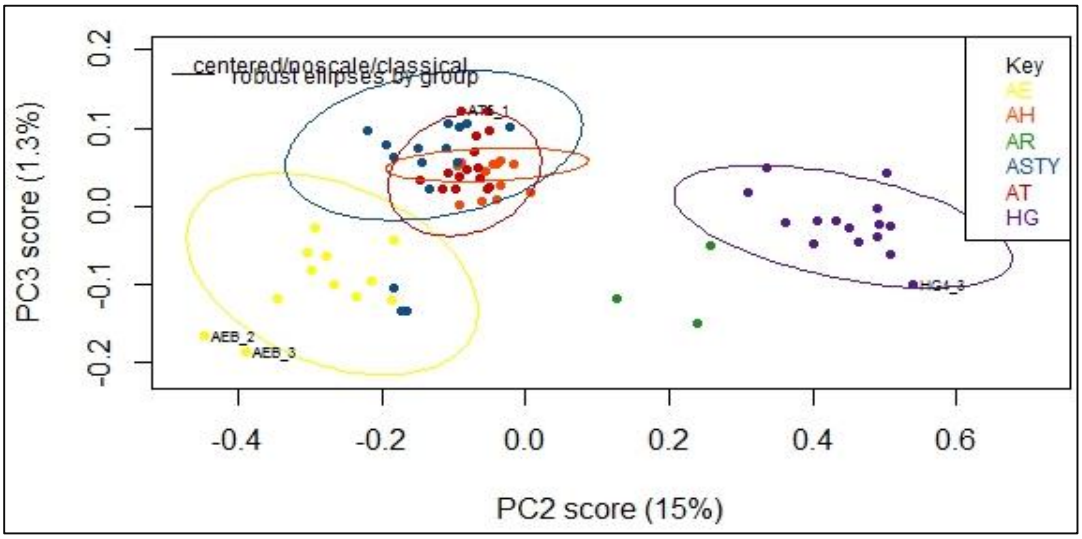
factor= componente principal, percent= porcentaje de varianza explicada, cumulative percent= porcentaje de varianza explicada acumulada e individual percent= porcentaje de varianza explicada por cada uno de los componentes principales

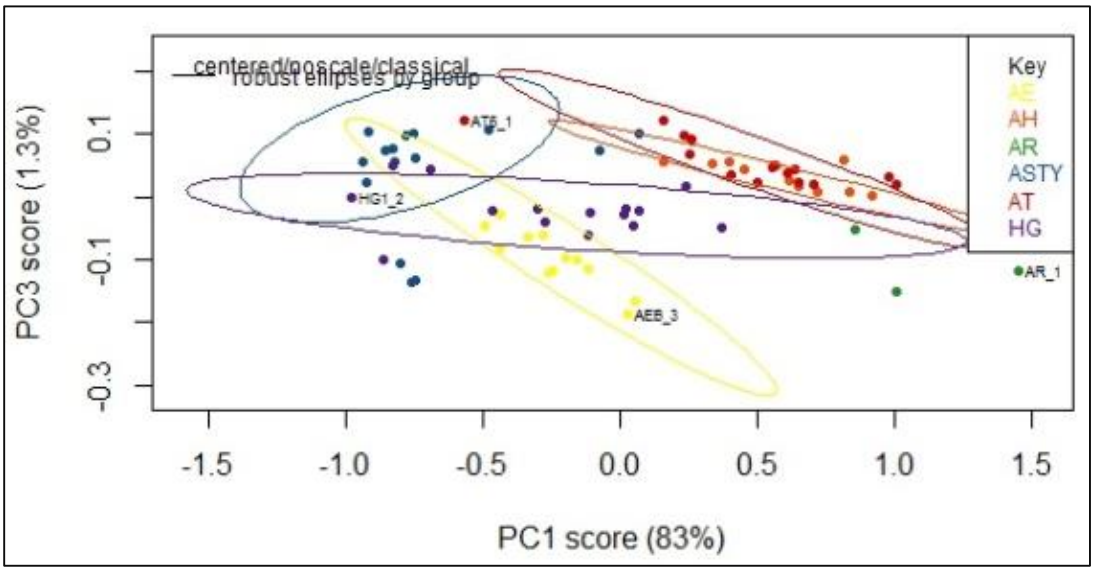
- Análisis del comportamiento de los *scores* en el PCA clásico

El comportamiento de las muestras frente a los componentes principales se presenta en las figuras 4-18 en los gráficos de los *scores*.

Figura 4- 18 *Scores* del PCA clásico de los espectros en el rango de 800 a 600 cm^{-1} PC1 Vs. PC2, PC2 Vs. PC3 y PC1 Vs.PC3







Al comparar los resultados obtenidos en el estudio de todo el rango espectral de 4000 a 600 cm^{-1} (figura 4-12) con los resultados obtenidos en la zona de 800 a 600 cm^{-1}, se puede observar que la información que arroja el PCA sobre esta última zona es la misma proporcionada por el estudio en todo el rango, lo cual indica que se puede estudiar el sistema y obtener toda la información del mismo, trabajando con la zona restringida de 800 a 600 cm^{-1}. Adicionalmente, se puede decir que en esta zona se encuentra la mayor variabilidad del sistema, lo cual explica que los resultados sean similares.

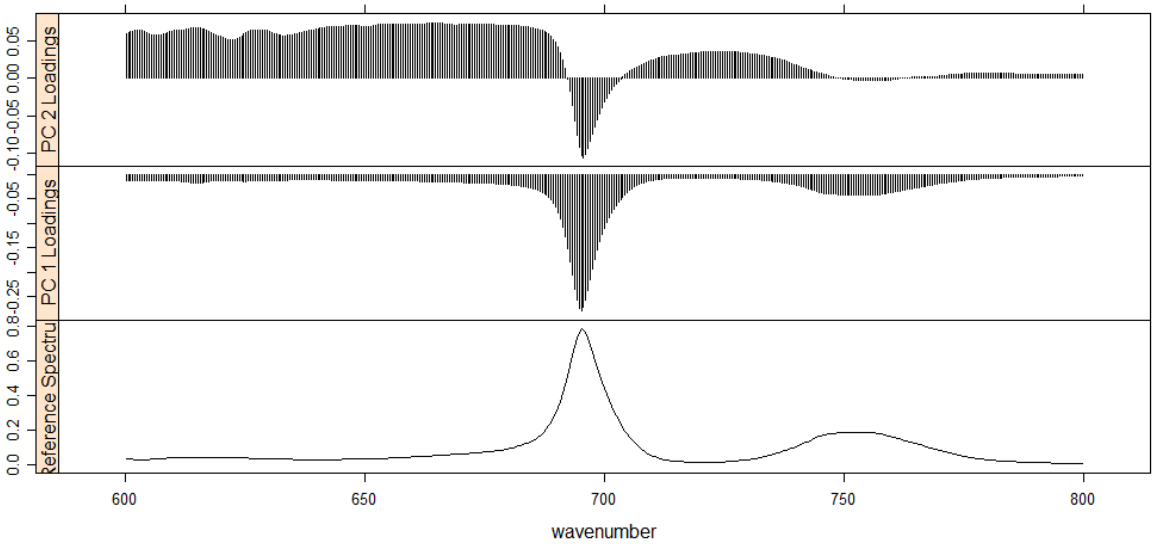
La gráfica de *scores* del PC1 y PC2 muestran que los *scores* de los conjuntos AT(PS traslucido) y AH (poliestireno HIPS) tienen valores similares, razón por la cual se agrupan

y puede indicar que estos tipos de PS están relacionados en su composición. De igual forma, la gráfica muestra que estos dos grupos se diferencian de los demás tipos de PS. Se observa también, que las muestras de los grupos ASTY, AE y AHG se agrupan entre si y que estos grupos se diferencian. Por otra parte, la distribución de los valores de los *scores* del PC3 no deja ver información adicional ni permite ver conglomeraciones ya que hay poca variabilidad en sus valores.

- Análisis del comportamiento de los *loadings* del PCA y su relación con los valores de los scores.

En la figura 4-19, se muestra el comportamiento de los *loadings* frente a los PCs

Figura 4- 19 Gráfica de *loadings* del PCA clásico en el rango de 800 a 600 cm^{-1}



El hecho de que en esta zona se encuentre la mayor variabilidad del sistema tiene como ventaja que se puede ver con más claridad el peso de determinadas bandas (variables) sobre los PCs. En este sentido, al analizar las gráficas se puede observar que los valores negativos del PC1 están fuertemente influenciados por las frecuencias alrededor de 694 cm^{-1} y 750 cm^{-1}. De igual manera, se puede observar que los valores positivos del PC2 tienen aporte de las frecuencias menores a 680cm^{-1} y los valores negativos, por las frecuencias que componen la banda de 694 cm^{-1}. El PC3 por su parte, aunque explica un valor bajo de la varianza, muestra que sus valores negativos están influenciados por

bajas frecuencias, y por las frecuencias entre 694 y 710 cm^{-1} ; en los valores positivos de este PC tienen peso las frecuencias entre 680 y 694 cm^{-1} y las frecuencias alrededor de 750 cm^{-1}. Por supuesto, por el hecho de que el PC3 explica un porcentaje bajo de la varianza, esta interpretación puede no tener sentido al considerar que puede estar dando información del orden del ruido.

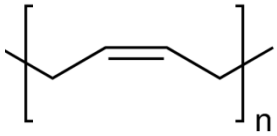
Para interpretar los valores de los *scores* y *loadings* de los PCs, se debe tener en cuenta que si el signo de los valores de los *scores* de un PC coincide con el signo de los valores de los *loadings* en el mismo PC, es posible que estén relacionados positivamente, es decir, que las señales de las muestras asociadas a esos valores de *scores* tengan señales altas a las frecuencias asociadas a esos valores de *loadings*. Teniendo en cuenta lo anterior, al superponer o cruzar la información dada por la figura 4-18 con la dada en la figura 4-19, se puede decir que las muestras ASTY y AE están relacionadas positivamente con la banda de 694 cm^{-1}. Esto se puede afirmar teniendo en cuenta que los valores de sus *scores* son negativos en el PC1 y PC2, y que los *loadings* de esta banda en el PC1 y PC2 también tienen valores negativos. Por el contrario, las muestras AR tienen valores bajos en esta variable, o dicho de otra manera, no tienen influencia marcada de esta señal, debido a que los valores de sus *scores* en el PC1 y PC2 tienen valores positivos, mientras que los valores de los *loadings* en esta banda son negativos. En cuanto a las frecuencias menores a 680 cm^{-1} se puede deducir que éstas influencian positivamente a las muestras AHG (valores positivos de los *scores* en el PC2 y valores positivos en los *loadings* del PC2). Respecto a las demás muestras no se puede hacer afirmaciones contundentes, pues el comportamiento de sus *scores* tienen valores negativos como positivos en los dos PCs.

4.4.4. Análisis de los resultados del PCA desde una visión química

Hasta este punto del estudio, el PCA realizado con las condiciones encontradas como apropiadas, ha podido diferenciar claramente 5 tipos de poliestireno: poliestireno Syrolux, poliestireno expandido, poliestireno HIPS-GPPS y poliestireno remolido. Sin embargo, resulta pertinente tener una interpretación química de los resultados del PCA. Por esta razón, a continuación se presenta un análisis de sus estructuras y su posible influencia en las modificaciones de su absorbancia en la zona de 800 a 600 cm^{-1}. Este análisis se hace sobre la poca información suministrada por el fabricante.

1) Las muestras AH y AHG y presumiblemente las muestras AT, son PS tipo HIPS, el cual tiene alrededor de 6% de polibutadieno que tiene la estructura presentada en la figura 4-20:

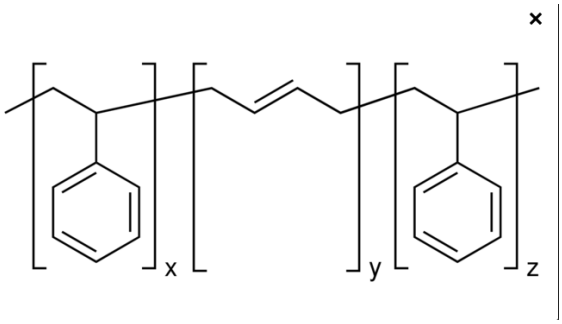
Figura 4- 20 Estructura del isómero cis del polibutadieno



El isómero cis de este polímero tiene una banda de absorción entre 690 y 750 cm^{-1} debida a la flexión fuera del plano de los enlaces C-H. De éstos tres tipos de PS, las muestras que tienen menor cantidad de polibutadieno en su composición es la AHG, ya que el fabricante reporta que es una mezcla de HIPS y GPPS. Adicionalmente, la presencia del masterbatch blanco en las muestras AHG pueden llegar a aportar a la absorción por la presencia de óxidos inorgánicos como el TiO_2, que presenta bandas de absorción alrededor de 680 cm^{-1} .(Hummel, 2012)

2) El PS Styrolux KR (muestras ASTY), que es un copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno, tiene la estructura presentada en la figura 4-21 («CAS No. 9003-55-8 | Sigma-Aldrich», s. f.):

Figura 4- 21 Estructura del copolímero estireno-butadieno-estireno (Styrolux)



En esta estructura el isómero del polibutadieno que está presente es el trans, el cual no presenta la banda de absorción en la región de estudio.

3) El poliestireno expandido PSE (muestras AE) es GPPS (poliestireno cristal) que tiene $CaCO_3$ como agente de expansión lo que significa que el carbonato no se

encuentra en el producto final pues éste en el proceso pasa a ser CO_2 responsable de la expansión del PS. De todos los tipos de poliestirenos estudiados el PSE es el único que no tiene presencia de polibutadieno.

4) Poliestireno 100 % remolido (muestras AR): de este tipo de PS no se tiene información de su composición, pero se presume que se trata de una mezcla de PS que queda en el proceso de producción y que se aprovecha para envases desechables.

De acuerdo a lo anterior, lo que explica que las muestras ASTY y AE se relacionen en el PCA y que a su vez, éstas no presenten relación con las demás muestras, es la ausencia de la banda del isómero cis del polibutadieno. Esto, por supuesto se ve marcado en las muestras AE.

Por otra parte, la agrupación de las muestras AT y AH, hace suponer que estos dos conjuntos de muestras tengan la misma composición.

Por último, la diferenciación de las muestras AHG puede ser debida a la menor concentración de polibutadieno.

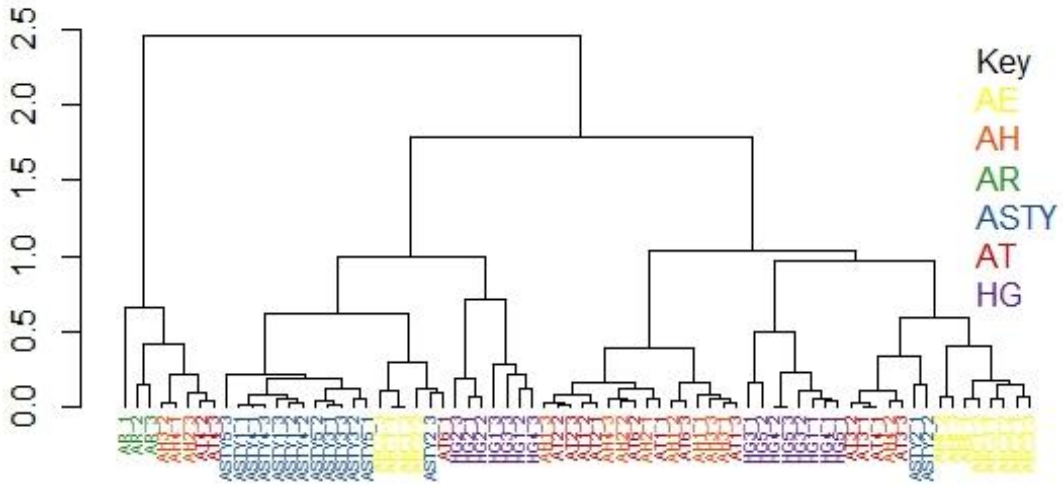
4.5 Análisis jerárquico por clusters (HCA)

El análisis jerárquico por clusters es un método de agrupación de muestras, que se basa en la medida de la distancia euclidiana de los scores, cuando se realiza sobre los resultados de un PCA. El HCA agrupa las muestras que tienen la misma naturaleza química, en este caso se espera que se agrupen las muestras de un mismo tipo de PS. En el presente trabajo se realizó el HCA con las muestras sin outliers y la distancia se calculó sobre los scores del PCA clásico realizado en el rango de 800 a 600 cm^{-1}. Los resultados se muestran en las figura 4-22, la cual para su mejor entendimiento se presenta en un mayor tamaño en el ANEXO A

La figura 4-22 muestra un buen resultado para las muestras AR, AT y HA puesto que agrupa satisfactoriamente la mayoría de las muestras de estos grupos. El análisis tiende a agrupar las muestras ASTY junto con la muestras AE, pero a su vez las separa en dos grupos bastante distanciados. Lo mismo pasa con las muestras AHG. Esto muestra que este método de agrupación no es adecuado para las muestras trabajadas, aunque al agrupar los tipos de PS expandido y styrolux, da indicios de que hay algo en común en

los aditivos usados o productos del procesamiento, que quedan en los productos finales y que hacen que sus migraciones globales sean altas.

Figura 4- 22 Análisis jerárquico por clusters calculado sobre las distancias euclidianas entre scores del PCA clásico en el rango de 800 a 600 cm^{-1}



4.5 Determinación de la correlación entre la migración global y los resultados del PCA

Para tener indicios de la correlación entre la migración global y el análisis de PCA de las muestras ensayadas se realizó un test de correlación: correlación producto-momento de Pearson.

La prueba, relaciona uno a uno los valores de los scores de cada PC con los valores de migración global. Debido a que la determinación de la migración global no se hizo por triplicado, los valores de MG de cada muestra se asignaron a todas las réplicas del espectro infrarrojo de cada muestra.

El método planteado define:

Ho= correlación igual a cero

H1=correlación diferente de cero

Nivel de confianza= 95%

Grados de libertad= 70

Los resultados, se muestran en la tabla No.7

Prueba	**Valor p**	**Coeficiente de correlación**
PC1-MG	$7x\ 10^{-06}$	-0,5152
PC2-MG	0,04	-0,2377
PC3-MG	0,6	-0,0606

Tabla No. 8 Resultados de la prueba de correlación de entre las muestras y el resultado de migración global

Los resultados muestran que la hipótesis nula debe ser rechazada para las pruebas PC1-MG y PC2-MG, debido a que el valor p es menor a 0,05. Por el contrario debe ser no rechazada para la prueba PC3-MG. Lo anterior indica que existe una correlación diferente de cero entre los scores del PC1 y PC2.

Respecto a los coeficientes de correlación, se interpreta que hay correlación inversa entre los scores y los valores de MG. Sin embargo, esta correlación no es lineal. La correlación inversa, significa que valores altos de *scores* están asociados a migraciones bajas, o lo que es igual, valores muy negativos de los *scores* con migraciones altas. Esto está de acuerdo con lo observado en las figuras 4-12 y 4-17, en donde las muestras con mayor migración (ASTY y AE) se ubican en las regiones de valores negativos de los componentes principales 1 y 2.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

El objetivo general planteado en el presente trabajo, el cual fue enunciado como "Estudiar el efecto de diferentes tipos de poliestireno usados como empaques plásticos de alimentos sobre la migración global mediante espectroscopia IR-ATR y PCA" se alcanzó satisfactoriamente, gracias a que fue planteado sobre una revisión bibliográfica adecuada y a que previamente se había adquirido el conocimiento y experiencia en ensayos de migración global y en análisis de componentes principales. Teniendo en cuenta lo anterior el estudio realizado, permite concluir que:

1) Se pudo determinar que las muestras de PS Styrolux (ASTY) (copolímero en bloque del estireno-butadieno-estireno) presentan la mayor migración y superan el LMG en el simulante iso-octano, seguida de las muestras de PSE(AE). Los demás tipos de PS presentaron migraciones bajas. Por lo anterior, las muestras ASTY no son aptas para almacenar alimentos grasos
2) Se estableció como condiciones adecuadas para el PCA, el algoritmo de PCA clásico, sin pretratamiento (corrección de línea base y normalización), sin las muestras AAM, AAN y AMN y se determinó que la zona de mayor variabilidad se encuentra entre 800 a 600 cm^{-1} de los espectros IR-ATR, lo cual permitió reducir el número de variables de 7053 a 415 frecuencias
3) El PCA pudo diferenciar entre el poliestireno styrolux (ASTY), poliestireno expandido (AE), poliestireno HIPS-GPPS (AHG) y poliestireno remolido AR. También pudo diferenciar las muestras de poliestireno HIPS (AH) y PS traslucido (AT) de los demás tipos de PS, pero no pudo diferenciar entre ellos, probablemente porque estas muestras son del mismo tipo de PS: HIPS.
4) El PCA pudo diferenciar los diferentes tipos de poliestireno con mayor MG de los de menor MG.

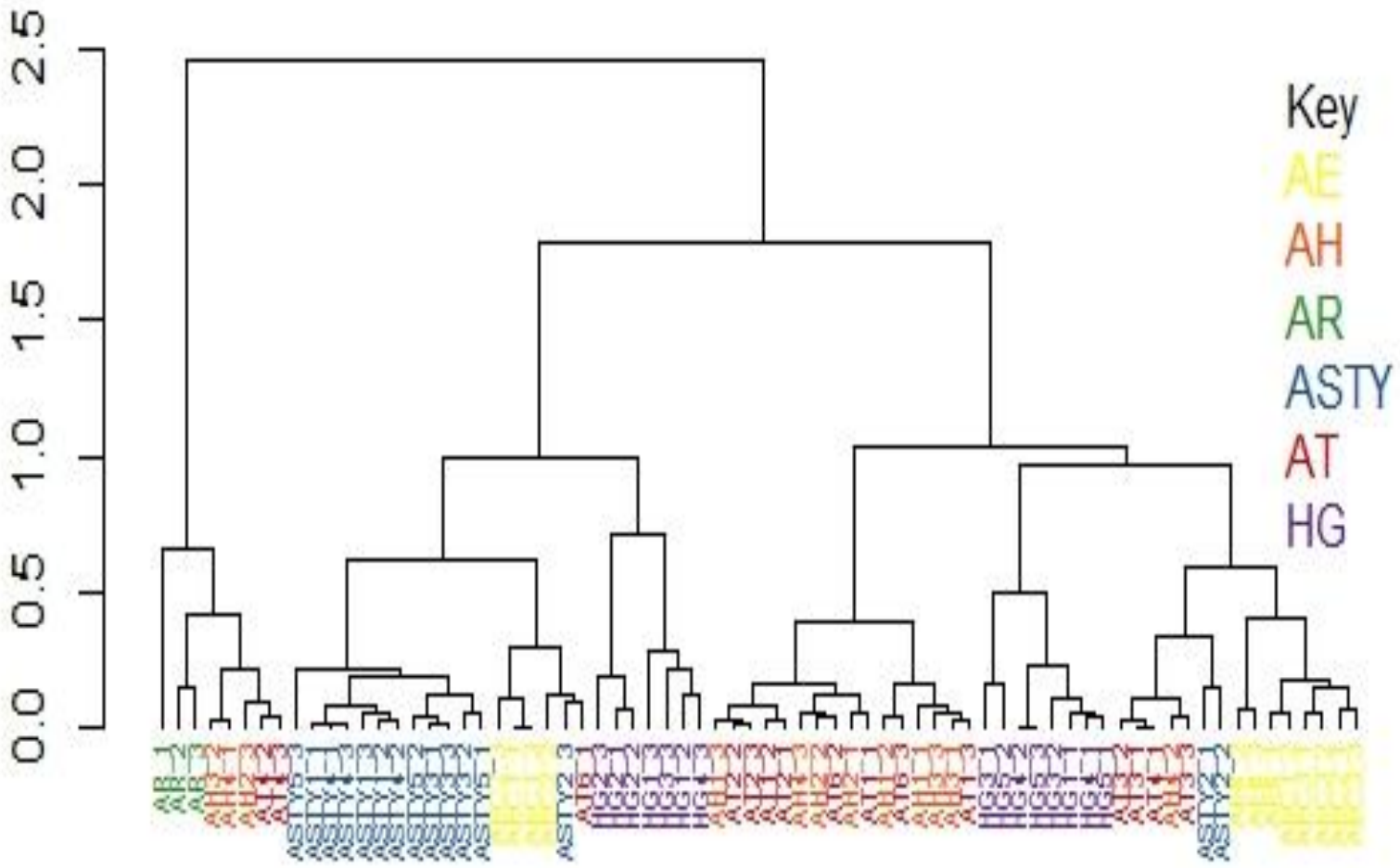
5) Se aplicó el método de agrupación por clusters, que permitió agrupar las muestras AR, AT y HA. Sin embargo, el método no mostró una agrupación adecuada de las muestras ASTY y AE, lo cual muestra que este método de agrupación no es adecuado para las muestras trabajadas.

5.2 Recomendaciones

En la realización del presente trabajo, se pudo llegar al planteamiento de nuevos objetivos y de aspectos que deberán tenerse en cuenta en nuevas investigaciones o en la ampliación del presente trabajo.

Se recomienda aplicar métodos de clasificación multivariada para obtener un modelo de clasificación que permita identificar muestras desconocidas de PS y para llegar a un modelo que relacione el espectro IR-ATR con la migración global, para tal fin sería conveniente hacer los ensayos de migración global por triplicado. En este sentido, si se lograra obtener un buen modelo de calibración que relacione la migración global en simulante iso-octano en muestras de poliestireno con sus espectros infrarrojos, se podría plantear desarrollar métodos de calibración con otros simulantes y en otras matrices poliméricas con el objetivo de tener modelos multivariados que predigan la migración global basada en los espectros infrarrojos.

A-Anexo Análisis jerárquico por clusters calculado sobre las distancias euclidianas entre scores del PCA clásico en el rango de 800 a 600 cm^{-1}


0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Key
AE
AH
AR
ASTY
AT
HG

Bibliografía

ADITIVOS | MASTERBATCHES CPB AMERICA LTD. (s. f.). Recuperado 26 de mayo de 2016, a partir de https://masterbatchcolors.wordpress.com/masterbatch-aditivos/

Amirshaghaghi, Z., Djomeh, Z. E., & Oromiehie, A. (2011). Studies of migration of styrene monomer from polystyrene packaging into the food stimulant. *Journal of Chemical Engineering*, *8*, 43-49.

Arvanitoyannis, I. S., & Kotsanopoulos, K. V. (2013). Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review. *Food and Bioprocess Technology*, *7*(1), 21-36. http://doi.org/10.1007/s11947-013-1106-8

Atek, D., & Belhaneche-Bensemra, N. (2005). FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride). *European Polymer Journal*, *41*(4), 707-714. http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.043

Beigbeder, J., Perrin, D., Mascaro, J.-F., & Lopez-Cuesta, J.-M. (2013). Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resources, Conservation and Recycling*, *78*, 105-114. http://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.07.006

Bellobono, I. R., Selli, E., Marcandalli, B., & Di Fede, C. (1985). Kinetic approach to the release of vinyl chloride monomer from polymer films, as related to diffusional theories. *Materials Chemistry and Physics*, *13*(1), 59-70. http://doi.org/10.1016/0254-0584(85)90027-6

Bodecchi, L. M., Cocchi, M., Malagoli, M., Manfredini, M., & Marchetti, A. (2005). Application of infrared spectroscopy and multivariate quality-control methods in PVC manufacturing. *Analytica Chimica Acta*, *554*(1–2), 207-217. http://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.023

Bonini, M., Errani, E., Zerbinati, G., Ferri, E., & Girotti, S. (2008). Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films. *Microchemical Journal*, *90*(1), 31-36. http://doi.org/10.1016/j.microc.2008.03.002

Bower, D. I. (2002). *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press.

Brun, N., Ponçot, M., & Bourson, P. (2013). Raman correlation spectroscopy: A method studying physical properties of polystyrene by the means of multivariate analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *128*, 77-82. http://doi.org/10.1016/j.chemolab.2013.07.013

Brydson, J. A. (1999). *Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann.

Brydson, J. A. (2013). *Plastics Materials*. Elsevier.

CAS No. 9003-55-8 | Sigma-Aldrich. (s. f.). Recuperado 26 de mayo de 2016, a partir de http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=9003-55-8&interface=CAS%20No.&N=0&mode=match%20partialmax&lang=en&region=CO&focus=product

CEN. (2002). *Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Plásticos*.

Chanda, M., & Roy, S. K. (2008). *Plastics Fundamentals, Properties, and Testing*. CRC Press.

Comisión de las Comunidades Europeas. (s. f.). Decisión de la Comisión 74/234/CEE Relativa a la creación del Comité científico de la alimentación humana. *Diario Oficial de las Comunidade Europeas*. Bruselas.

Comisión Europea. (2011, enero 14). REGLAMENTO (UE) No. 10/2011 D E LA COMISIÓN sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimen. *Diario Oficial de la Union Europea*. Bruselas.

Consejo de las Comunidades Europeas. (1976, noviembre 23). Directiva 76/893/CEE relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios. *Diario oficial de las Comunidades Europeas*. Bruselas.

Crank,J. (1975). *The mathematics of difussion* (2nd ed.). New York: Oxford University Press.

Crompton, T. R. (2007). *Additive Migration from Plastics Into Foods: A Guide for Analytical Chemists*. iSmithers Rapra Publishing.

Díaz, L. (2002). *Estadística multivariada: Interferencia y métodos*. Bogotá: Panamericana formas e impresos S.A.

Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P., & Lacorte, S. (2012). Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control*, *27*(1), 132-138. http://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.03.005

Fischer, D., Sahre, K., Abdelrhim, M., Voit, B., Sadhu, V. B., Pionteck, J., … Hutschenreuter, J. (2006). Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements. *Comptes Rendus Chimie*, *9*(11–12), 1419-1424. http://doi.org/10.1016/j.crci.2006.06.006

Forrest, M., Davies, J., & Davies, Y. (2007). *The Rapra Collection of Infrared Spectra of Rubbers, Plastics and Thermoplastic Elastomers*. iSmithers Rapra Publishing.

Geladi, P. (2003). Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *58*(5), 767-782. http://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00037-5

Gilbert, S. G. (1975). Low Molecular Weight Components of Polymers Used In Packaging. *Enviromente health perpectives*, *11*, 47.

Grob, K. (2008). The future of simulants in compliance testing regarding the migration from food contact materials into food. *Food Control*, *19*(3), 263-268. http://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.04.001

Grupo Mercado Común del Sur. GMC/RES Nº 56/92.

Hanson, Bryan A. (2016). ChemoSpec: Exploratory Chemometrics for Spectroscopy. R package (Versión 4.3.17). Recuperado a partir de github.com/bryanhanson/ChemoSpec

Harper, C. A., & Petrie, E. M. (2003). *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*. John Wiley & Sons.

Home - National Toxicology Program - NTP. (s. f.). Recuperado 26 de mayo de 2016, a partir de http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm

Hough, M., & Dolbey, R. (1995). *The Plastics Compendium: Key properties and sources*. iSmithers Rapra Publishing.

Hovde Liland,K.;Mevik, G-H. (s. f.). baseline: Baseline Correction of Spectra. R package (Versión 1.2-1.). Recuperado a partir de https://CRAN.R-project.org/package=baseline

Hummel, D. O. (2012). *Atlas of Plastics Additives: Analysis by Spectrometric Methods*. Springer Science & Business Media.

Husson, F. Josse, J.; Mazet,J. (2016). FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining. R package (Versión 1.32). Recuperado a partir de https://CRAN.R-project.org/package=FactoMineR

ICONTEC. (2002). *NTC 5022: Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Plásticos*.

ICONTEC. (2010a). Parte 1:«Elección de condiciones y métodos de ensayo para la migración global». En *Norma NTC 5022:2010. «Materiales y artículos en contacto con productos alimenticios. Plásticos»*.

ICONTEC. (2010b). Parte 14:«Método de ensayo para ensayos sustitutivos para la migración global en iso-octano y etanol al 95% en disolución acuosa». Bogotá.

Kassouf, A., Maalouly, J., Rutledge, D. N., Chebib, H., & Ducruet, V. (2014). Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA). *Waste Management*, *34*(11), 2131-2138. http://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.015

Marcilla, A., Garcia, S., & Garcia-Quesada, J. C. (2008). Migrability of PVC plasticizers. *Polymer Testing*, *27*(2), 221-233. http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.10.007

Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging--roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, *72*(3), R39-55. http://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x

Miller, J., Miller, J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* (cuarta). Madrid: Prentice Hall.

Ministerio de Salud y de la Protección Social de la República de Colombia. Resolución No. 4143 (2013).

Murphy, J. (2001). *Additives for Plastics Handbook*. Elsevier.

Philo, M. R., Fordham, P. J., Damant, A. P., & Castle, L. (1997). Measurement of styrene oxide in polystyrenes, estimation of migration to foods, and reaction kinetics and products in food simulants. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, *35*(8), 821-826.

R Core Team. (2016). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing (Versión 3.2.5). Viena. Recuperado a partir de https://www.R-project.org/.

Reynier, A., Dole, P., & Feigenbaum, A. (2002). Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters. *Food Additives & Contaminants*, *19*(sup1), 42-55. http://doi.org/10.1080/02652030110071318

Rosca, I. D., & Vergnaud, J.-M. (2006). Approach for a testing system to evaluate food safety with polymer packages. *Polymer Testing*, *25*(4), 532-543. http://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.02.006

Sanches Silva, A., Cruz Freire, J. M., Franz, R., & Paseiro Losada, P. (2008). Time-temperature study of the kinetics of migration of diphenylbutadiene from polyethylene films into aqueous foodstuffs. *Food Research International*, *41*(2), 138-144. http://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.10.007

Scheirs, J., & Priddy, D. (2003). *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. John Wiley & Sons.

Silva, A. S., Freire, J. M. C., García, R. S., Franz, R., & Losada, P. P. (2007). Time–temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and

margarine. *Food Research International*, *40*(6), 679-686. http://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.11.012

Skoog , D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw Hill Interamericana de España.

Subramanian, M. (2015). *Basics of Polymers: Fabrication and Processing Technology*. Momentum Press.

Sun, C., Leong, L. P., Barlow, P. J., Chan, S. H., & Bloodworth, B. C. (2006). Single laboratory validation of a method for the determination of Bisphenol A, Bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in canned foods by reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography. A*, *1129*(1), 145-148. http://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.018

Šuštar, V., Kolar, J., Lusa, L., Learner, T., Schilling, M., Rivenc, R., … Koleša, D. (2014). Identification of historical polymers using Near-Infrared Spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, *107*, 341-347. http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.035

Tawfik, M. S., & BaAbdullah, H. (2014). Migration levels of monostyrene in most vulnerable foods handled and stored in polystyrene containers and their impact on the daily intake. *Pakistan Journal of Food Sciences*, *24*(2), 57-63.

Varmuza, K., & Filzmoser, P. (2016). *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. CRC Press.

Wade, L. (2004). *Química orgánica*. Pearson Educación.